

**Zur Existenz von
Bicyclo[1.1.0]but — 1(3) — en—
und
Cyclobutin — Derivaten
als reaktive Zwischenstufen**

Axel Düker

Zur Existenz von
Bicyclo[1.1.0]but - 1(3) - en - und Cyclobutin - Derivaten
als reaktive Zwischenstufen

Dissertation
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig - Maximilians - Universität
München

vorgelegt von
Axel Düker
aus Aachen

1986

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Szeimies

2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Gompper

Der Fakultät eingereicht am 11.6.1986

Tag der mündlichen Prüfung: 25.7.1986

Die vorliegende Arbeit entstand auf Vorschlag und unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Günter Szeimies am Institut für Organische Chemie der Universität München zwischen Mai 1983 und Februar 1986.

Meinem verehrten Lehrer danke ich ganz herzlich. Er hat meiner experimentellen Tätigkeit genügend Freiraum gelassen, sie durch viele Anregungen und Ratschläge gefördert und durch die Diskussion von Schwierigkeiten und ungeklärten Fragen stets bereitwillig unterstützt.

Allen, die auf recht unterschiedliche Weise zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich an dieser Stelle danken

- meinen Freunden am Institut
- den Damen und Herren des Physikalischen und Mikroanalytischen Labors, insbesondere Herrn Huber und seinem Team für die stets rasche und zuverlässige Anfertigung von Spektren
- Herrn Dr.A.Grießbeck, Herrn Dr.D.Schlosser, Fräulein A.Bittner und Herrn S.Kundu für die Aufnahme von ^{13}C - NMR - Spektren
- Herrn Seidl für die Aufnahme der Massenspektren
- Herrn Dr.H. - U.Wagner für die Durchführung der quantenchemischen Rechnungen
- und meinen Forschungspraktikanten F.Ernst, G.Geisberger, S.Glaser, A.Hörlein und M.Rühe für die tatkräftige Mitarbeit am experimentellen Programm.

Inhalt

1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Bicyclo[1.1.0]but – 1(3) – en	4
2.1	Untersuchungen an unverbrückten Bicyclobutanen	4
2.1.1	Allgemeines	4
2.1.2	Metallierung und Funktionalisierung von 22a	8
2.1.3	Metallierung und Funktionalisierung von 23a	9
2.2	Alternative Wege zu halogenierten Bicyclo[1.1.0] – butanen	13
2.2.1	Elektrochemische Synthese	13
2.2.2	Variante der Skattebøl – Reaktion	14
2.3	1 – Brombicyclo[1.1.0]butane – Isolierung	15
2.4	1 – Brombicyclo[1.1.0]butane – Eigenschaften	22
3.	Reaktion der 1 – Brombicyclobutane mit starken Basen	24
3.1	Vorüberlegungen	24
3.2	23f und LDA	27
3.3	34 und LDA	28
3.4	21f und LDA	29
3.5	Abfangversuche von Bicyclo[1.1.0]but – 1(3) – en 10	29
4.	Mechanistische Untersuchungen der 1,2,3 – Butatrien – Bildung	30
5.	Tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept – 1(7) – en 6b	39
6.	Valane	47
6.1	Einführung	47
6.2	Synthesen	49
6.2.1	1 – Bromoctavalan 61	50

6.2.2	1 - Bromnonavalan	63	52
6.2.3	1 - Bromdecavalan	70	53
6.3	Mechanistische Aspekte der <i>Skattebøl - Baird</i> - Reaktion		55
6.4	Eigenschaften der Valane		58
6.5	Chemie der Valane		62
6.5.1	Bromoctavalan	61	62
6.5.1.1	61 und Elektrophile		62
6.5.1.2	Thermolyse von 61		63
6.5.1.3	Reaktion von 61 mit starken Basen		64
6.5.1.4	Versuche zu 1,2,3 - Cyclooctatrien	7c	65
6.5.1.5	Octavalan	12	68
6.5.3	Nonavalane		69
7.	Cyclobutin		70
7.1	Einführung		70
7.2	Untersuchungen zum Grundkörper	4	71
7.2.1	Synthese von 1,2 - Dibromcyclobuten	14	73
7.2.2	Reaktionen von 14 mit metallorganischen Basen		73
7.3	Untersuchungen zu Bicyclo[3.1.0]hept - 6 - in	13	77
7.3.1	Synthese von [6 - ^{12}C] - 6 - Brombicyclo[3.2.0]hept - 6 - en		80
7.3.2	Reaktion von ^{12}C - 15 mit Thiophenolat		81
8.	Experimenteller Teil		94
8.1	Allgemeines		94
8.1.1	Physikalische Meßgeräte		94
8.1.2	Lösungsmittel und Arbeitsweise		95
8.1.3	Herkunft der wichtigsten Chemikalien		95
8.2	Synthese der Bicyclo[1.1.0]butane		95
8.2.1	2,2,4,4 - Tetramethylbicyclo[1.1.0]butan	22a	95
8.2.1.1	1,3 - Dichlor - 2,2,4,4 - tetramethylcyclobutan	25	95

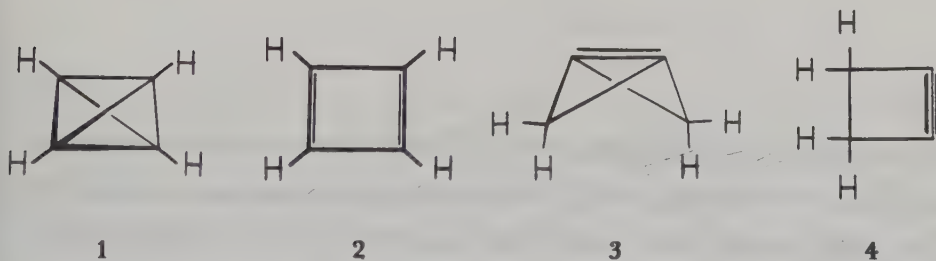
8.2.1.2	2,2,4,4 – Tetramethylbicyclo[1.1.0]butan 22a	96
8.2.2	2,2 – Dimethylbicyclo[1.1.0]butan 23a	97
8.2.2.1	3 – Ethoxy – 2,2 – dimethylcyclobutanon 26	97
8.2.2.2	2,2 – Dimethylbicyclo[1.1.0]butan 23a	97
8.3	Funktionalisierung von 22a	98
8.3.1	1 – Lithio – 2,2,4,4 – tetramethylbicyclo[1.1.0] – butan 22b	98
8.3.2	Hydrolyse von 22b mit Deuteriumoxid	99
8.3.3	1 – Trimethylsilyl – 2,2,4,4 – tertamethylbicyclo[1.1.0] – butan 22d	99
8.3.4	22b und p – Toluolsulfonsäurechlorid (TosCl)	100
8.3.5	22b und Dimethylsulfamoylchlorid	100
8.3.6	22b und Tetrachlorkohlenstoff	101
8.3.6.1	Reaktion in Diethylether	101
8.3.6.2	Reaktion in Dimethylether	101
8.4	Funktionalisierung von 23a	101
8.4.1	Metallierung von 23a	101
8.4.2	23b und D ₂ O	102
8.4.3	1 – Chlor – 2,2 – dimethylbicyclo[1.1.0]butan 23e	102
8.4.4	Isomerisierung von 23e	103
8.5	Elektrochemische Reduktion von 24	103
8.6	Synthese und Isolierung von 23f	104
8.6.1	Dimethylallylchlorid und Dibromcarben	104
8.6.2	1 – Brom – 2,2, – dimethylbicyclo[1.1.0]butan 23f	104
8.7	Synthese von 1 – Brombicyclo[1.1.0]butan 21f	105
8.7.1	Allylchlorid und Dibromcarben	105
8.7.2	Synthese von 21f	106
8.8	Synthese von 34	106

8.8.1	2 - Chlorbut - 3 - en und Dibromcarben	106
8.8.2	1 - Brom - <i>exo</i> - 2 - methylbicyclo[1.1.0]butan 34	107
8.9	Isomerisierungen der 1 - Brombicyclo[1.1.0]butane	108
8.9.1	21f und Säure	108
8.9.2	34 und Säure	108
8.9.3	23f und Säure	109
8.10	1 - Brombicyclo[1.1.0]butane und starke Basen	109
8.10.1	4 - Methylpenta - 1,2,3 - trien 11c und LDA	109
8.10.2	23f und LDA	110
8.10.3	34 und LDA	110
8.10.4	21f und LDA	111
8.10.5	Abfangversuche mit 2,5 - DMF und Thiophenolat	112
8.11	Markierungsexperimente an 23f	113
8.11.1	[¹² C] - Bromoform	113
8.11.2	Synthese von ¹² C - 29d	113
8.11.3	¹² C - 29d und MeLi	114
8.11.4	¹² C - 23f und LDA	114
8.11.5	32 und LDA	115
8.12	Markierungs - Experimente an ¹² C - 20	115
8.12.1	[7 - ¹² C] - 2,7,7 - Tribrombicyclo[4.1.0]heptan ¹² C - 53	115
8.12.2	[1 - ¹² C] - 1 - Bromheptavalan ¹² C - 20	116
8.12.3	Reaktion von ¹² C - 20 mit LDA und Thiophenolat	117
8.13	1 - Bromoctavalan 61	119
8.13.1	2,8,8 - Tribrombicyclo[5.1.0]octan 62	119
8.13.2	1 - Bromoctavalan 61	120
8.14	1 - Bromnonavalan 63	121
8.14.1	2,9,9 - Tribrombicyclo[6.1.0]nonan 64	121
8.14.2	1 - Bromnonavalan 63	121

8.15	Versuche zu 1 – Bromdecavalan 70	122
8.15.1	3 – Bromcyclononen 66	122
8.15.2	2,10,10 – Tribrombicyclo[7.1.0]decan 65	123
8.15.3	65 und Methyllithium	123
8.16	Reaktionen von 1 – Bromoctavalan 61	124
8.16.1	61 und Säure	124
8.16.2	Thermolyse von 61	125
8.16.3	Octaval – 1(8) – en und 2,5 – Dimethylfuran (2,5 – DMF)	125
8.16.4	Octaval – 1(8) – en und Anthracen	126
8.16.5	1 – Trimethylsilyloctavalan 88	127
8.16.6	Versuchte Metallierung von 88	128
8.16.7	Octavalan 12	128
8.17	Isomerisierung von 63	129
8.18	Versuche zu Cyclobutin	129
8.18.1	Synthese von 1,2 – Dibromcyclobutan 14	129
8.18.2	44 und LDA	130
8.18.3	14 und Phenyllithium	131
8.18.4	14 und <i>tert</i> – Butyllithium (tBuLi) und Thiophenolat	132
8.18.5	14 und Thiophenolat	132
8.19	Markierungs – Experimente am Bicyclo[3.2.0]hepten – System	133
8.19.1	[6 – ¹² C] – 6 – Brombicyclo[3.2.0]hept – 6 – en ¹²C – 15	133
8.19.2	¹²C – 15 und LDA	133
	Zusammenfassung	137
	Literatur	140

1. Einleitung und Problemstellung

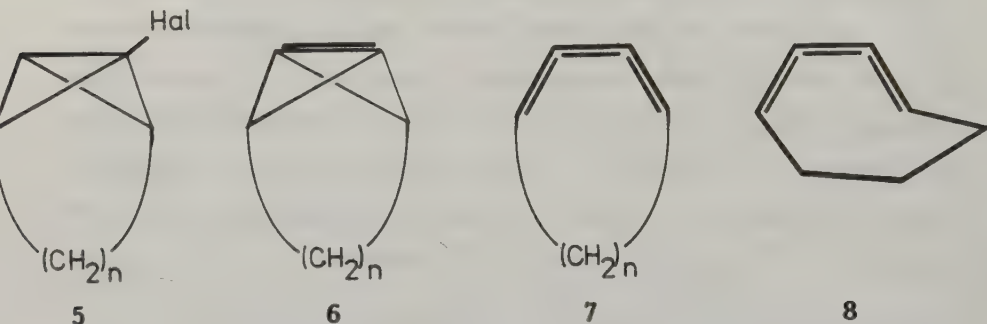
Hochgespannte Ring-Systeme faszinieren den organischen Chemiker immer wieder. So wurden seit der ersten Synthese eines Cyclopropan-Derivates 1883 von Perkin¹⁾ große Anstrengungen unternommen, zu immer höher gespannten Ringen zu gelangen. Auf der C_4H_4 -Energiehyperfläche stellen Tetrahedran **1**, Cyclobutadien **2**, Bicyclobut-1(3)-en **3** und Cyclobutin **4** diejenigen Hochenergie-Teilchen dar, denen starkes Interesse von Seiten der Theoretiker²⁻⁹⁾ und der Praktiker¹⁰⁻¹⁴⁾ zukommt.



Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit Experimenten, die zu Derivaten von **3** und **4** führen sollten.

1-Halogenderivate der 2,4-*endo-endo*-überbrückten Bicyclo[1.1.0]butane des Typs **5** (1-Halogenvalane) eliminieren beim Behandeln mit starken Basen Halogenwasserstoff. Hierbei treten die Bicyclobut-1(3)-en-Derivate **6a** und **b** als kurzlebige Zwischenstufen auf. Bei Temperaturen unter $0^{\circ}C$ können **6a** und **b** entweder mit guten Nucleophilen oder reaktiven 1,3-Dienen abgefangen werden¹⁵⁻²²⁾. Bei Temperaturen über $20^{\circ}C$ isomeri-

siert Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1(7)-en **6b** zu 1,2,3-Cycloheptatrien **7b**. **7b** vermag ebenfalls mit Nucleophilen oder reaktiven 1,3-Dienen Abfangprodukte zu liefern ²³).

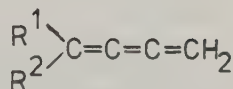
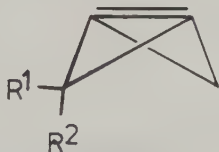
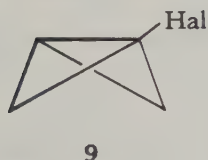


6,7	a	b	c	d
n	2	3	4	5

Nach den Regeln der Orbitalsymmetrie ^{24,25}) sollte **6b** zu **8** öffnen. Dieses hochgespannte *E*-Cyclohepta-1,2,3-trien **8** liegt aber energetisch so hoch, daß es nicht gebildet wird. Stattdessen wird der orbitalsymmetrie "verbotene" Weg zum *Z*-Cycloheptatrien **7b** beschritten. **6b** und **7b** sind durch eine beträchtliche Energiebarriere voneinander getrennt, die für die Existenz des Brückenkopf-Olefins **6b** verantwortlich ist.

Es sollte nun untersucht werden, inwieweit sich die Isomerisierungs-Tendenz der Brückenkopf-Olefine **6** ändert, wenn zu höheren Homologen, also **6**(*n*>3), übergegangen wird. Für sehr große *n* hat man den Grenzfall der nicht überbrückten Bicyclobutane **9**. Deshalb sollte außerdem das Verhalten von 1-Halogenbicyclo[1.1.0]butanen vom Typ **9** gegenüber starken Basen untersucht werden. Hierbei galt das besondere Augenmerk der Frage nach

der Existenz des Brückenkopf-Olefins **10** und dessen Tendenz, in **11** umzulagern.



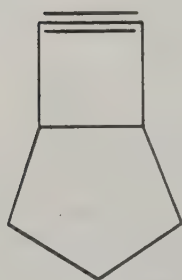
10, 11	a	b	c
R ¹	H	Me	Me
R ²	H	H	Me

Um den oben gestellten Fragen nachzugehen, müssen aber erst Synthesewege zu den Ausgangsverbindungen **5**($n > 3$) und **9** gefunden werden. Bisher sind nur wenige Vertreter des Tricyclo[5.1.0.0^{2,8}]octans **12** beschrieben^{26,27}). Die Synthese von **12** ist aber so aufwendig²⁷), daß sie hier nicht zur Anwendung kommen kann. Höhere Homologe **5**($n > 4$) sind bisher unbekannt.

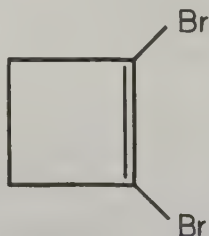
Die Synthesen vieler unverbrückter Bicyclobutane sind zwar gut ausgearbeitet²⁹⁻⁴²), dennoch gelang es bisher nicht, 1-Halogenbicyclobutane **9** zu synthetisieren, obwohl es nicht an Versuchen hierzu gefehlt hat⁴³).

Ein weiterer Teil der vorliegenden Arbeit befaßt sich mit der Frage nach der Existenz von Cyclobutin **4** und dessen Derivat **13**. Wittig^{44,45}) versuchte durch Entbromierung aus **14** mit Magnesium **4** zu generieren, erhielt aber keinen Hinweis auf Cyclobutin **4**. Es sollten nun weitere Experimente

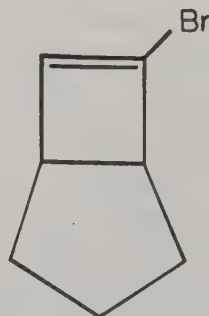
durchgeführt werden, die die Erzeugung von **4** als reaktive Zwischenstufe zum Ziel hatten. *Baumgart* und *Szeimies* formulierten das Cyclobutin-Derivat **13** als Zwischenstufe bei der Behandlung von **15** mit starken Basen ¹⁴). Auch diese Reaktion sollte näher untersucht werden, wobei mechanistische Aspekte im Vordergrund stehen.



13



14



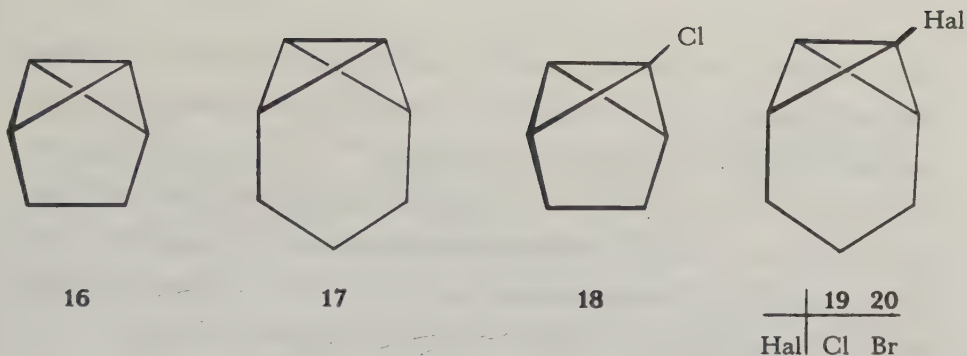
15

2. Bicyclo[1.1.0]but – 1(3) – en

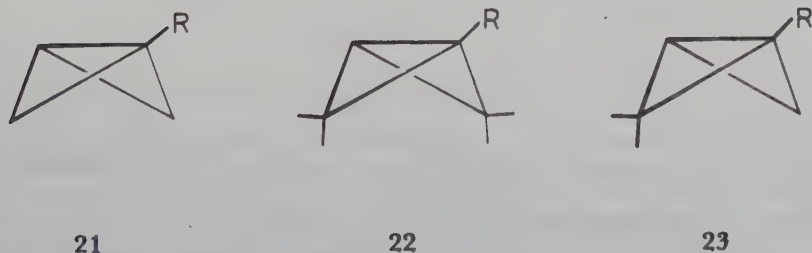
2.1 Untersuchungen an unverbrückten Bicyclobutanen

2.1.1 Allgemeines

Aufgrund der für gesättigte Kohlenwasserstoffe ungewöhnlich hohen Acidität der Brückenkopf-Protonen in **16** und **17** gelingt die Synthese von **18**, **19** und **20** durch Metallierung der Kohlenwasserstoffe **16** und **17** mit metallorganischen Basen, wie z.B. *n*-Butyllithium (*n*BuLi), und anschließender Halogenierung der Anionen mit elektrophilen Halogenierungs-Agenzien, wie z.B. *p*-Toluolsulfonylhalogenid (TosHal) ^{15,18}).



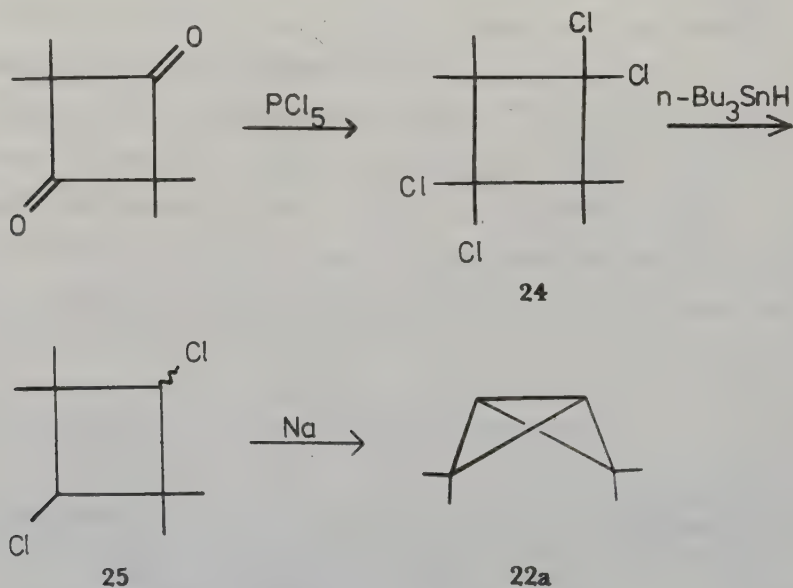
Die Funktionalisierung der unverbrückten Bicyclobutane durch Metallierung in 1-Stellung sind zwar bekannt ⁴⁶⁾, aber nicht systematisch genutzt worden. Als Elektrophile fanden z.B. Trimethylchlorsilan ⁴⁷⁾, Dimethyldisulfid ⁴⁸⁾ oder Methyljodid ⁴⁹⁾ Anwendung. Ein Versuch, TosCl als Elektrophil einzusetzen, brachte nicht das gewünschte 1-Chlorbicyclobutan ⁴³⁾. Für die folgenden Untersuchungen war die Wahl der richtigen Modellverbindung wichtig. Der Grundkörper 21a wurde wegen seiner großen Flüchtigkeit und den damit verbundenen experimentellen Problemen ausgeschlossen.



21,22,23	a	b	c	d	e	f
R	H	Li	D	SiMe ₃	Cl	Br

Gut handhabbar und leicht zugänglich sind Tetramethylbicyclo[1.1.0]butan **22a** und Dimethylbicyclo[1.1.0]butan **23a**. **22a** und **23a** wurden nach etwas abgeänderten Literaturvorschriften synthetisiert ^{30,38}). Schema 1 gibt die Darstellung von **22a** wieder. Das Dimethylketen-Dimere wurde mit Phosphorpentachlorid in das Tetrachlortetramethylcyclobutan **24** übergeführt, welches sich mit Tri-*n*-butylzinnhydrid selektiv zu einem *cis-trans*-Gemisch von 1,3-Dichlor-2,2,4,4-tetramethylcyclobutan **25** reduzieren ließ.

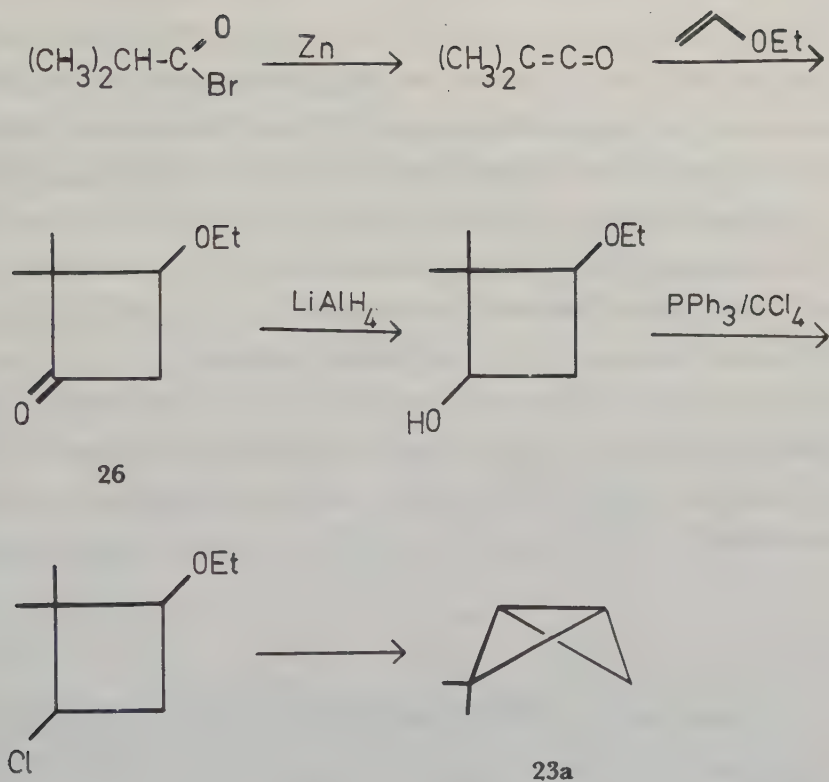
Schema 1



Durch rasches Zugeben von **25** zu einer heftig gerührten Mischung von Natrium in Triethylenglykoldimethylether (Triglyme) bei 125°C bis 130°C konnte die Ausbeute an **22a** bis auf 92% gesteigert werden. **22a** fiel hierbei fast rein an und wurde ohne zusätzliche Destillation weiterverwendet.

Schema 2 zeigt die Synthese von **23a**. Als beste Methode, Dimethylketen darzustellen, erwies sich die Entbromierung von α -Bromisobuttersäure-bromid mit Zink in siedendem Essigester bei reduziertem Druck.

Schema 2



Durch langsame Addition von Ethylvinylether zu der so erhaltenen tief gelben Lösung von Dimethylketen in Essigester bei -78°C erhielt man in 52proz. Ausbeute das Cycloaddukt **26**. Der Ringschluß zum Bicyclobutan **23a** wird zweckmäßigerweise in Triglyme statt in Dioxan³⁸⁾ als Lösungsmittel durchgeführt. Dieses Vorgehen erbrachte zwar keine höhere Ausbeute an **23a**, das Bicyclobutan ließ sich aber leichter destillativ von Verunreinigungen abtrennen.

2.1.2 Metallierung und Funktionalisierung von **22a**

22a wurde mit dem $n\text{BuLi/TMEDA}$ -Komplex in Hexan bei Raumtemperatur innerhalb von 48 Stunden metalliert. Zur weiteren Funktionalisierung wurde das in Hexan unlösliche Anion **22b** abgefrittet und in Diethylether gelöst. Hydrolyse von **22b** mit Deuteriumoxid (D_2O) lieferte das zu 85% in 1-Stellung deuterierte Bicyclobutan **22c**. Der Gehalt an Deuterium wurde durch Integration der Resonanz-Signale von 1-H und 3-H ($\delta = 0.88$) bzw. der Signale der Methyl-Protonen ($\delta = 1.05$, *endo*- CH_3 , $\delta = 1.22$, *exo*- CH_3) im ^1H -NMR-Spektrum bestimmt.

Die Umsetzung von **22b** mit Trimethylchlorsilan und anschließende wäßrige Aufarbeitung erbrachte in 68proz. Ausbeute **22d**. Die Konstitution von **22d** ist durch ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und hochaufgelöstes Massenspektrum abgesichert.



22c



22d



22e

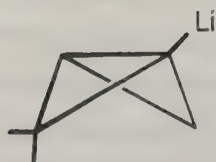
Setzte man **22b** mit TosCl in Ether um, so fanden sich weder im ^1H -NMR- noch im ^{13}C -NMR-Spektrum Anzeichen für **22e**. Dies steht im krassen Widerspruch zu den Resultaten der zu **22c** und **22d** führenden Reaktionen, die eindeutig die Existenz von **22b** belegen. Ein Grund für das

Scheitern der Chlorierung könnte in der Elektrophilie von TosCl liegen. Bicyclobutane sind sehr empfindlich gegenüber elektrophilen Agenzien, die das Kohlenstoffgerüst des Bicyclobutans zerstören. Diese Empfindlichkeit wird zwar durch die Einführung eines elektronenziehenden Restes (hier Chlor) herabgesetzt, die vier Methyl-Gruppen in **22e** steigern die Sensibilität gegen Lewissäuren aber beträchtlich. Das entstandene **22e** könnte daher von noch unverbrauchtem TosCl isomerisiert werden. Um dies auszuschließen, wurde auf andere Chlorierungsmittel zurückgegriffen, die schon früher am Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan-System erfolgreich verwendet worden waren ⁵⁰). Es führten aber weder Dimethylsulfamoylchlorid in Ether, noch Tetrachlorkohlenstoff in Diethylether oder in Dimethylether zum gewünschten Chlorbicyclobutan **22e**. Das Fehlschlagen der Chlorierung von **22b** liegt also nicht in der durch Elektrophile katalysierten Zerstörung des Produkts, sondern hat offensichtlich andere Ursachen, die nicht geklärt werden konnten.

2.1.3 Metallierung und Funktionalisierung von **23a**

23a wurde analog **22a** mit dem nBuLi/TMEDA-Komplex metalliert. Hydrolyse von **23b** mit D₂O führte zum mindestens 95% deuterierten 1-D-Bicyclobutan **23c**.

Umsetzen von **23b** in Ether bei 0°C mit TosCl lieferte nach Aufarbeiten mit 2 N Natronlauge und anschließender Kurzwegdestillation (10⁻³ Torr/25°C) ein Gemisch aus TMEDA und **23e**. Die Ausbeute an **23e** lag unter 5%.



23b



23c



23e

Die Struktur von **23e** geht eindeutig aus dem ^1H -NMR- und Massenspektrum hervor (Abbildung 1. Für die Anfertigung eines ^{13}C -NMR-Spektrums lag zu wenig Material vor). Für die Aufnahme des Massenspektrums war es wichtig, daß TMEDA vollständig entfernt wurde (**23e** : $M = 116.58$; TMEDA : $M = 116.21$). Dies geschah am zweckmäßigsten durch schnelles Ausschütteln einer etherischen Lösung von **23e** mit ammoniakalischer Kupfersulfat-Lösung.

Die Zuordnung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum folgt aus den Kopplungskonstanten und den chemischen Verschiebungen, die für Bicyclo[1.1.0]butan gemessen wurden⁵¹). Sowohl das Brückenkopf-Proton ($\delta = 1.45$) als auch 4-*exo*-H ($\delta = 2.18$) und 4-*endo*-H ($\delta = 1.68$) erscheinen als Doppeldoublets. Die Kopplungskonstanten für die Kopplung von 3-H mit 4-*exo*-H und 4-*endo*-H betragen $J = 3.0$ Hz bzw. $J = 1.0$ Hz. Die geminale Kopplung ist mit 0.5 Hz erwartungsgemäß klein. Die Singulets der Methyl-Protonen liegen bei $\delta = 0.88$ (*endo*-CH₃) und $\delta = 1.24$ (*exo*-CH₃).

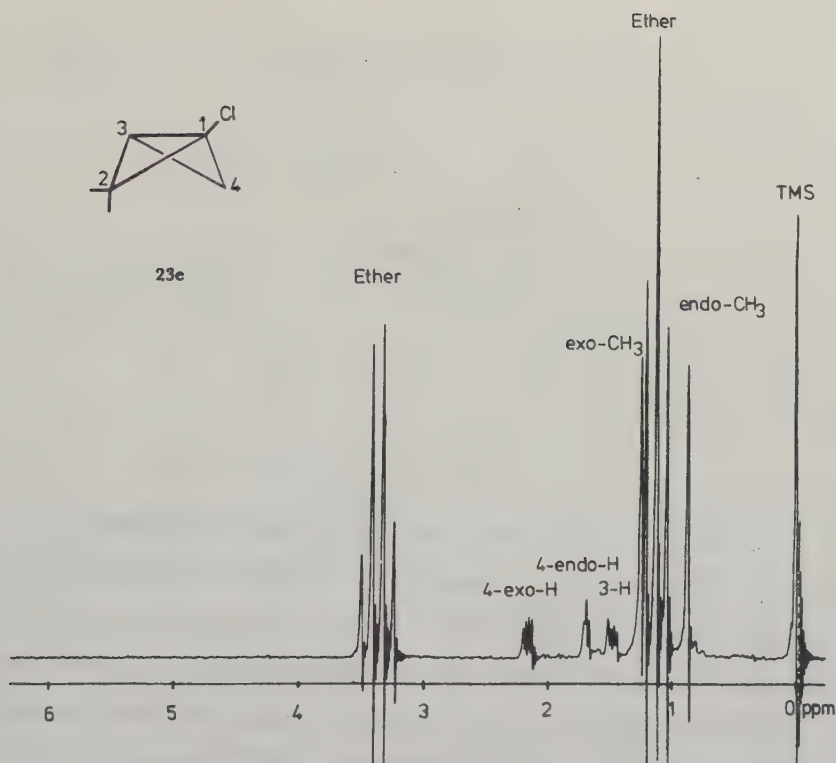
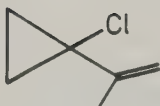


Abb. 1. ^1H -NMR - Spektrum von **23e** in CCl_4

Die Stabilität von **23e** gegenüber Elektrophilen ist überraschenderweise relativ groß. Das für die Isolierung von **23e** wichtige Behandeln mit Kupfersulfat - Lösung führt erst nach einigen Minuten zur Zerstörung der Bicyclobutan - Einheit. Als einziges Isomerisierungs - Produkt wird **27** beobachtet. **27** wird aus **23e** auch bei Zugabe von Säurespuren gebildet. Schließt man Elektrophile durch Waschen aller Glasgeräte mit 2 N Ammoniak aus, so ist **23e** über einem Kaliumhydroxid - Plätzchen bei Raumtemperatur tagelang haltbar.



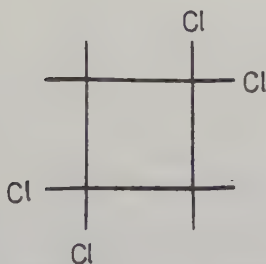
27

Es konnte also das Synthese-Prinzip der elektrophilen Halogenierung von Bicyclobutyl-Anionen, welches an *endo-endo*-überbrückten Bicyclobutanen (Valanen) ausgearbeitet wurde, auch auf nicht verbrückte Bicyclo[1.1.0]butan-Systeme übertragen werden. Die erfolgreiche Synthese von **23e** und die gescheiterten Versuche, zu **22e** zu gelangen, zeigen aber die Grenzen dieses Syntheseweges zu 1-Chlorbicyclobutanen auf. Während bei den Valanen eine große Variationsbreite im Substituentenmuster der Bicyclobutan-Einheit gegeben ist, beschränkt sich die Anwendung bei offenen Bicyclobutanen bisher auf ein Modell. Auch wirkt sich die sehr geringe Ausbeute der Chlorierungs-Reaktion nachteilig auf dieses Synthese-Prinzip aus. Es gelang zwar die Darstellung eines Vertreters der bis dahin unbekannten 1-Halogenbicyclo[1.1.0]butane, doch konnte das Verhalten von **23e**, insbesondere gegenüber starken Basen, nicht untersucht werden. Es ist deshalb notwendig, andere Wege zu 1-halogen-, oder 1,3-dihalogen-substituierten Bicyclobutanen zu finden.

2.2 Alternative Wege zu halogenierten Bicyclo[1.1.0]butanen

2.2.1 Elektrochemische Synthese

Rifi berichtete 1967 über die elektrochemische Darstellung des 1,3 - Dichlorbicyclo[1.1.0]butans **28** aus **24** ⁵²⁾.



24



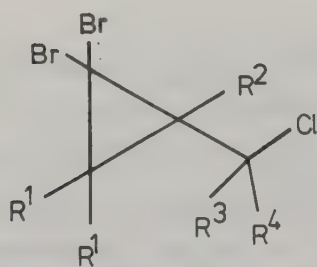
28

28 ist das einzige beschriebene 1,3 - Dihalogenbicyclobutan.

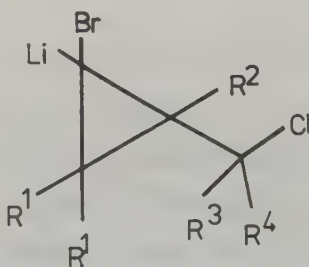
Versuche, das Tetrachlorid **24** mit der in der Literatur ⁵²⁾ beschriebenen Elektrolyse - Apparatur zu reduzieren, führten aber in keinem Fall zu einem Bicyclobutan. Variation der Versuchsbedingungen hatten auch keinen Erfolg. Dieses Verfahren wurde deshalb nicht weiter verfolgt.

2.2.2 Variante der Skattebøl – Reaktion

Zur selben Zeit, als die Chlorierungs – Reaktionen von **22a** und **23a** untersucht wurden, veröffentlichten *Skattebøl* und *Baird* eine elegante Methode, 1 – Brombicyclo[1.1.0]butane zu synthetisieren ⁵³). Hierbei werden 1,1 – Dibrom – 2 – (chlormethyl) – cyclopropane **29** mit einem Äquivalent Methylolithium (MeLi) in Ether bei -40°C umgesetzt.



29



30

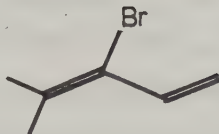
29, 30	a	b	c	d
R ¹	H	H	H	Me
R ²	H	Me	H	H
R ³	H	H	H	H
R ⁴	H	H	Me	H

Das intermediär auftretende Carbenoid **30** hat verschiedene Möglichkeiten der Weiterreaktion. Entweder kann α – Eliminierung von Lithiumbromid (LiBr) zum Carben eintreten (Allen – Bildung) oder es wird Lithiumchlorid (LiCl) über eine γ – Eliminierung abgespalten, was die Bildung des Brombicyclobutans **9** zur Folge hat. *Skattebøl* und *Baird* untersuchten die Reaktionen von **29b** und **29d** ⁵³). **29b** reagiert mit MeLi zu **31** als Hauptprodukt. **29d**

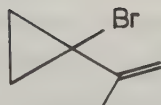
liefert ein 3:1 - Gemisch von **23f** und **32**. **32** entsteht durch eine Fragmentierungs - Reaktion aus **30d**.



31



32



33

Skattebøl und *Baird* gelang es aber nicht, **23f** rein zu isolieren. Bei der Aufarbeitung erhielten sie als bedeutendes Nebenprodukt das zu **23f** isomere Vinylcyclopropan **33**, das Zersetzungsprodukt von **23f**. Für den Fall, daß derartige Isomerisierungsprozesse der Brombicyclo[1.1.0]butane ausgeschaltet werden könnten und daß die Abtrennung der isomeren Nebenprodukte weitgehend gelänge, wäre das *Skattebøl* - *Baird* - Verfahren eine elegante und effiziente Darstellung für 1 - Brombicyclo[1.1.0]butane.

2.3 1 - Brombicyclo[1.1.0]butane - Isolierung

Mithilfe der *Skattebøl* - *Baird* - Reaktion sollten nun mehrere 1 - Brombicyclobutane hergestellt werden. Mit den Erfahrungen, die bei der Synthese des 1 - Chlorbicyclo[1.1.0]butans **23e** gesammelt wurden, erschien es möglich, diese Reaktion experimentell so zu gestalten, daß eine Isolierung der reinen 1 - Brombicyclo[1.1.0]butane gelingt.

Ausgangspunkt für die Synthese von **23f** ist Dimethylallylchlorid. Phasentransfer-katalysierte Dibromcarben-Addition⁵⁴⁾ lieferte in 72proz. Ausbeute **29d**. Vor der Reaktion von **29d** mit MeLi wurden alle Glasgeräte mit 2 N Ammoniak gespült. Die Bildung von **23f** wurde wie in Literatur⁵³⁾ beschrieben durchgeführt. Nach drei Stunden bei -40°C wurden alle flüchtigen Anteile (Methylbromid, Ether, **32** und **23f**) an der Hochvakuumpumpe in eine Kühlfalle, die ein KOH-Plättchen enthielt, einkondensiert. Methylbromid und Ether wurden bei Raumtemperatur unter reduziertem Druck (ca. 200 Torr) entfernt. Destillation des Rückstandes über eine Mikrosplättröhrkolonne lieferte reines **23f** mit einem Siedepunkt von 75°C bei 120 Torr. Die isolierte Ausbeute an **23f** betrug 38%. Die ^1H -NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten⁵³⁾ überein. Es zeigt sich eine sehr große Ähnlichkeit mit dem ^1H -NMR-Spektrum von **23e** (s.S.11), was die Konstitution von **23e** weiter absichert. Zur weiteren Charakterisierung von **23f** wurde das ^{13}C -NMR-Spektrum herangezogen (Abbildung 2).

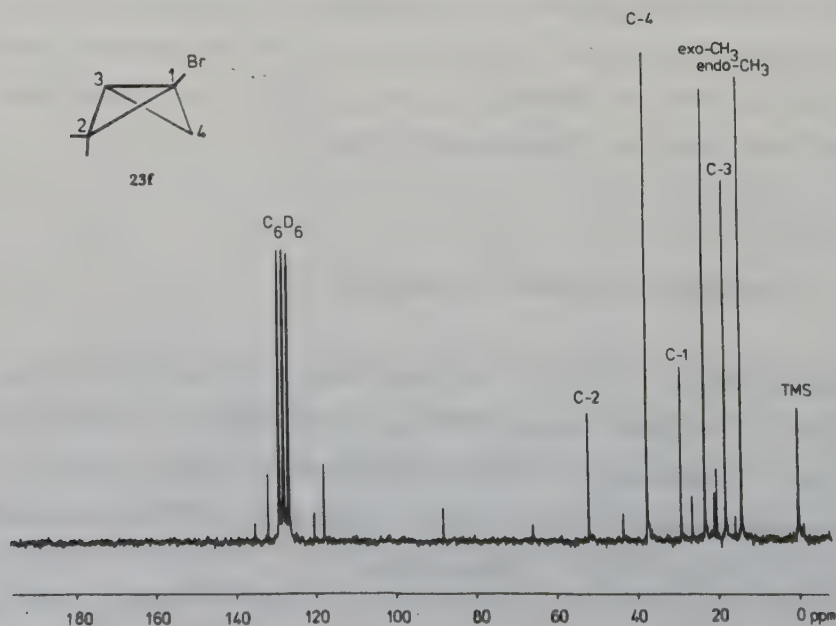


Abb. 2. ^{13}C -NMR-Spektrum von **23f** in C_6D_6

23f ist wie **23e** bei Raumtemperatur über einem KOH – Plätzchen tagelang haltbar.

Die gelungene Reinisolierung von **23f** eröffnet nun die Möglichkeit, weitere 1 – Brombicyclo[1.1.0]butane zu synthetisieren. Da die Ausgangsbasis dieser Synthese – Sequenz Allylchloride sind, lag es nahe, diese Reaktionsschritte auf Allylchlorid und auf 2 – Chlorbut – 3 – en anzuwenden.

1 – Brombicyclo[1.1.0]butan **21f** sollte aus Allylchlorid zugänglich sein. Phasentransfer – katalysierte Addition von Dibromcarben an Allylchlorid lieferte in 60proz. Ausbeute **29a**. Die Reaktion von **29a** mit MeLi in Ether bei -40°C verlief sehr heftig und mit hohem Anteil an olefinischen Nebenprodukten. Führte man die Reaktion bei -78°C durch, entstand in milder Reaktion das erwartete **21f** neben wenig olefinischem Material, welches auch durch mehrmalige Destillation über eine Mikrosplatrohrkolonne nicht vollständig entfernt werden konnte. Die isolierte Ausbeute an **21f** betrug 37%. Die Konstitution von **21f** ist durch die spektroskopischen Daten sichergestellt (Abbildung 3).

Im ^1H – NMR – Spektrum von **21f** werden die *exo* – Protonen durch die Kopplung mit dem Brückenkopf – Proton zu einem Dublett ($J = 3.0\text{ Hz}$) aufgespalten, während die *endo* – Protonen wegen ihrer wesentlich kleineren Kopplung zu 3 – H Anlaß zu einem verbreiterten Singulett ($\delta = 1.08$) geben. Das Multiplett bei $\delta = 1.80$ ist dem Brückenkopf – Proton zuzuordnen. Auch im ^{13}C – NMR – Spektrum von **21f** sind alle Signale im Vergleich zu Bicyclo[1.1.0]butan **21a**⁵¹⁾ durch den Einfluß des Bromatoms tieffeldverschoben. Die Resonanzen der Brückenköpfe erscheinen bei $\delta = 15.14$ (C – 1) und $\delta = 6.60$ (C – 3), das Signal bei $\delta = 38.68$ ist den Flanken – Atomen zuzuordnen.

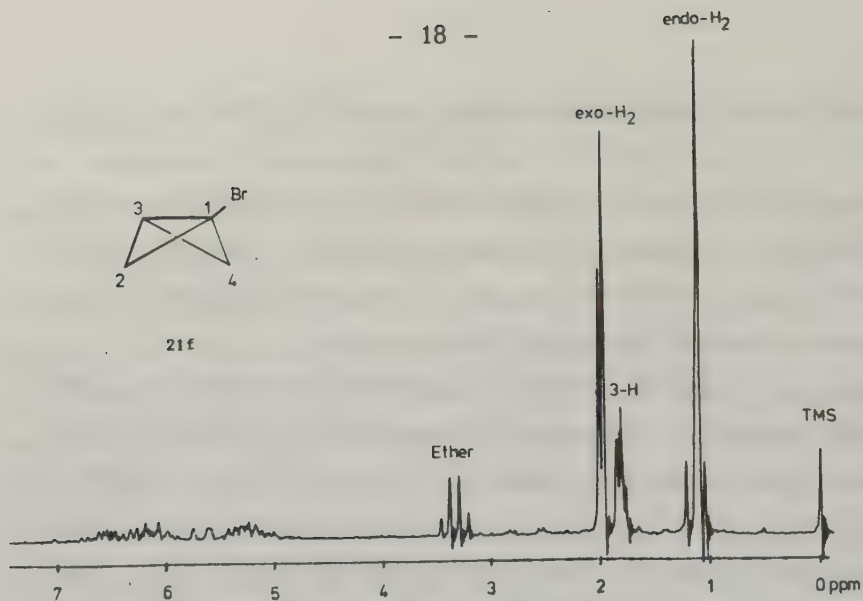


Abb. 3a. ¹H - NMR - Spektrum von 21f in CCl₄

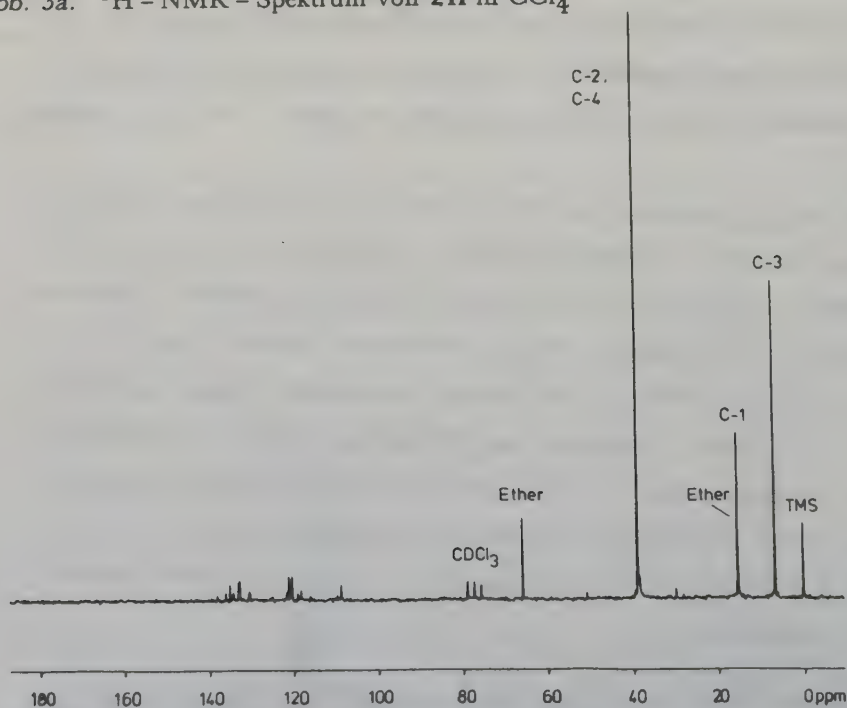
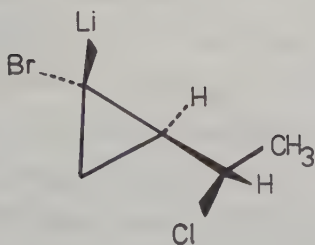


Abb. 3b. ¹³C - NMR - Spektrum von 21f in CDCl₃

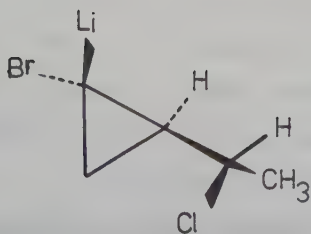
Bei der Reaktion von **29c** mit MeLi sind zwei Reaktionsprodukte denkbar, nämlich das 1-Brom-*exo*-2-methylbicyclo[1.1.0]butan **34** und das *endo*-Isomere **35**. Über den Mechanismus der Skattebøl - Baird - Reaktion ⁵³⁾ ist noch wenig bekannt. Skattebøl und Baird ⁵³⁾ schlagen den Halogen - Metall - Austausch in *syn* - Stellung zur Chlormethyl - Gruppe vor. Der Angriff des Anions an der Chlormethyl - Gruppe liefert dann das Bicyclobutan. **29c** besitzt auch in 4 - Position ein asymmetrisches C - Atom. Da von einem racemischen Gemisch ausgegangen wird, liefert der Halogen - Metall - Austausch die beiden Carbenoide **4-(R)-30c** und **4-(S)-30c**.



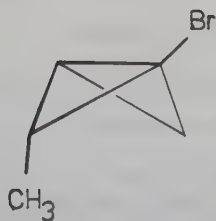
4-(R)-30c



34



4-(S)-30c



35

Nimmt man an, daß ein Rückseitenangriff unter Inversion an C-4 abläuft, erhält man aus **4-(R)-30c** nach LiCl-Eliminierung das *endo*-Isomere **35**. Analog würde **4-(S)-30c** das *exo*-Isomere **34** liefern. Die Reaktion von **29c** mit MeLi in Ether bei -70°C führte nach der üblichen Aufarbeitung neben wenig olefinischem Material zu **34** als einzigem Produkt in einer Ausbeute von 32%.

34 ist thermodynamisch stabiler als **35**, da die sterische Wechselwirkung von *endo*-Methyl mit *endo*-4-H in **35** größer ist als die sterische Behinderung der *exo*-Methyl-Gruppe durch das 1-Brom in **34**. Eine Isomerisierung von **35** in **34** kann unter den Reaktionsbedingungen ausgeschlossen werden, da hierzu drastische Bedingungen nötig wären^{55,56}). Dies bedeutet aber, daß die Bildung des Bicyclobutans nicht nach einem reinen S_N2-Mechanismus unter Inversion der Konfiguration am Chlor-tragenden C-Atom abläuft. Die Frage nach dem Mechanismus der Bicyclobutan-Bildung muß also noch offen bleiben, wird aber in Kapitel 6.3 noch einmal aufgegriffen.

Die Konstitution von **34** ist eindeutig durch die spektroskopischen Daten gesichert (Abbildung 4). Die *exo*-Stellung der Methyl-Gruppe folgt sowohl aus dem Kopplungsmuster im ¹H-NMR-Spektrum als auch aus den chemischen Verschiebungen im ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektrum. Die *endo*-Protonen weisen eine geringe Kopplung zum 3-H auf⁵¹). Dies führt für 4-*endo*-H zu einem verbreiterten Singulett bei $\delta = 0.93$. Das 2-*endo*-H wird durch die benachbarte Methyl-Gruppe leicht tieffeldverschoben ($\delta = 1.03$, 2-*endo*-H und *exo*-CH₃). Für das Brückenkopf-Proton resultiert ein Doppeldublett ($J_1 = 3.0$ Hz, $J_2 = 0.5$ Hz) bei $\delta = 1.44$. Das *exo*-4-H ($\delta = 1.81$) erscheint als leicht verbreitertes Dublett ($J_1 = 3.0$ Hz, $J_2 < 0.5$ Hz). Ein wichtiger Hinweis auf die *exo*-Stellung der Methyl-Gruppe ist das Fehlen der 2-*exo*-H-4-*exo*-H-Kopplung von ca. 5 bis 6 Hz⁵¹). Die ¹³C-NMR-Spektren von **34** und

23f unterscheiden sich im Hochfeldteil nur in einem Signal: bei **34** fehlt die Resonanz der *endo*-Methyl-Gruppe (**23f**: $\delta = 13.96$).

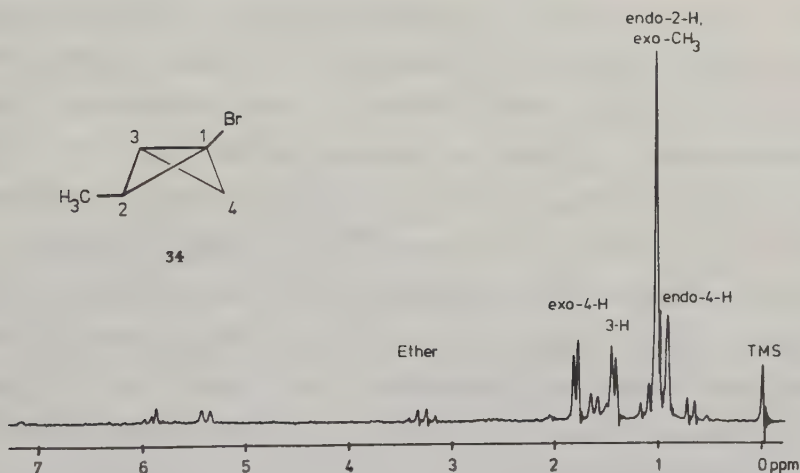


Abb. 4a. ¹H - NMR - Spektrum von **34** in C₆D₆

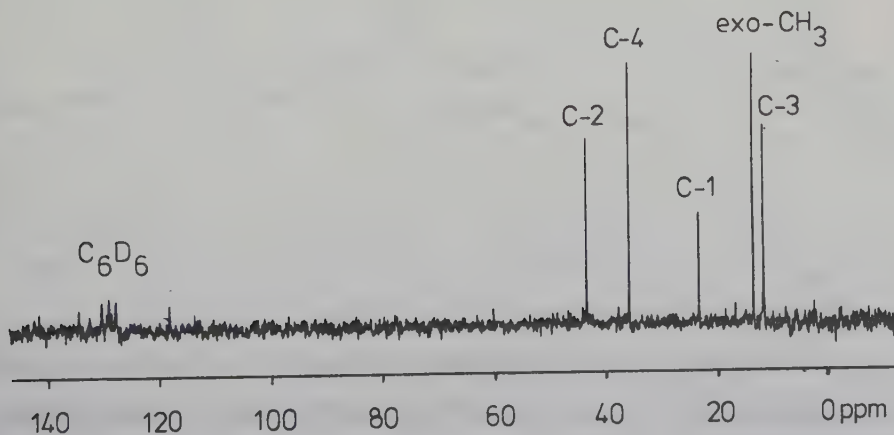


Abb. 4b. ¹³C - NMR - Spektrum von **34** in C₆D₆

2.4 1 - Brombicyclo[1.1.0]butane - Eigenschaften

Die Synthese der neuen 1 - Halogenbicyclo[1.1.0]butane **21f**, **23e** und **34** sowie die saubere Isolierung von **23f** geben Gelegenheit, die Eigenschaften dieser 1 - Halogenbicyclo[1.1.0]butane zu studieren. Neben der zentralen Frage nach der Reaktion der 1 - Brombicyclo[1.1.0]butane mit starken Basen ist auch das für das präparative Arbeiten mit diesen Verbindungen wichtige Verhalten gegenüber elektrophilen Agenzien von Bedeutung. Die Reaktion von Bicyclo[1.1.0]butanen mit Elektrophilen ist gut untersucht. Als Beispiele seien hier die Arbeiten von *Gassman* ⁴⁸⁾ und *Baird* ⁴⁰⁾ angeführt. Die Produkte der katalysierten Isomerisierung hängen sowohl vom Katalysator, als auch von den Substituenten der Bicyclo[1.1.0]butane ab. Die durch Silber(I)ionen katalysierte Isomerisierung von 2 - *exo* - 4 - *exo* - Dimethylbicyclo[1.1.0]butan **36** führt zu **37**. Das *endo* - *exo* - Isomere **38** liefert ein 3:1 - Gemisch aus **39** und **37** ⁴⁸⁾.



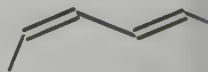
36



37



38



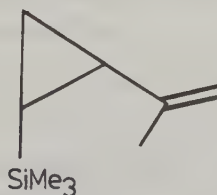
39

Durch Einführung einer Trimethylsilyl - Gruppe in 1 - Position erhält man als Isomerisierungs - Produkte keine Butadiene, sondern Vinylcyclopropane. Hier zeigt sich der Einfluß des Elektrophils deutlich. Das Trimethylsilyl-

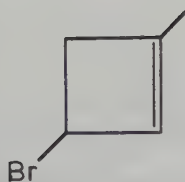
bicyclo[1.1.0]butan **23d** reagiert mit Spuren von p-Toluolsulfonsäure zum Vinylcyclopropan **40**, während mit Silberperchlorat als Katalysator **41** gebildet wird. Das 1-Trimethylsilylbicyclo[1.1.0]butan **21d** ist so stabil, daß es weder mit p-Toluolsulfonsäure noch mit Silberperchlorat zur Isomerisierung neigt ⁴⁰⁾.



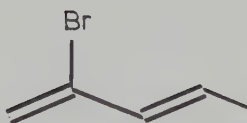
40



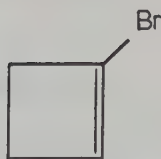
41



42



43



44

Skattebøl und Baird ⁵³⁾ beobachten die Isomerisierung von **23f** zu **33**. Die Isomerisierung von **31** mit Palladiumchlorid führt zu **42** und **43** ⁵³⁾.

Das 1-Chlorbicyclo[1.1.0]butan **23e** und das 1-Brombicyclo[1.1.0]butan **23f** verhalten sich gegenüber Säuren analog. Beide liefern jeweils nur ein

Produkt, nämlich **27** bzw. **33**. Versetzte man dagegen das *exo*-Methylbicyclo[1.1.0]butan **34** mit Spuren von Säure, erhielt man ein komplexes Produktgemisch, dessen Komponenten nicht zweifelsfrei ermittelt werden konnten. Die Isomerisierung von 1-Brombicyclo[1.1.0]butan **21f** mit Säurespuren verlief dagegen eindeutig. Es wurde als einziges Produkt 1-Bromcyclobuten **44** gebildet.

Die 1-Brombicyclo[1.1.0]butane **21f**, **23f** und **34** unterscheiden sich in ihrem Verhalten gegenüber Elektrophilen nicht nur in den Produkt-Typen, sondern auch in der Reaktivität. Dabei ist mit zunehmender Methyl-Substitution eine zunehmende Empfindlichkeit gegen elektrophile Agenzien festzustellen, was auf den induktiven Effekt der Methyl-Gruppen zurückzuführen ist. Unter Ausschluß von elektrophilen Verunreinigungen sind aber alle 1-Brombicyclo[1.1.0]butane recht stabil.

3. Reaktion der 1-Brombicyclobutane mit starken Basen

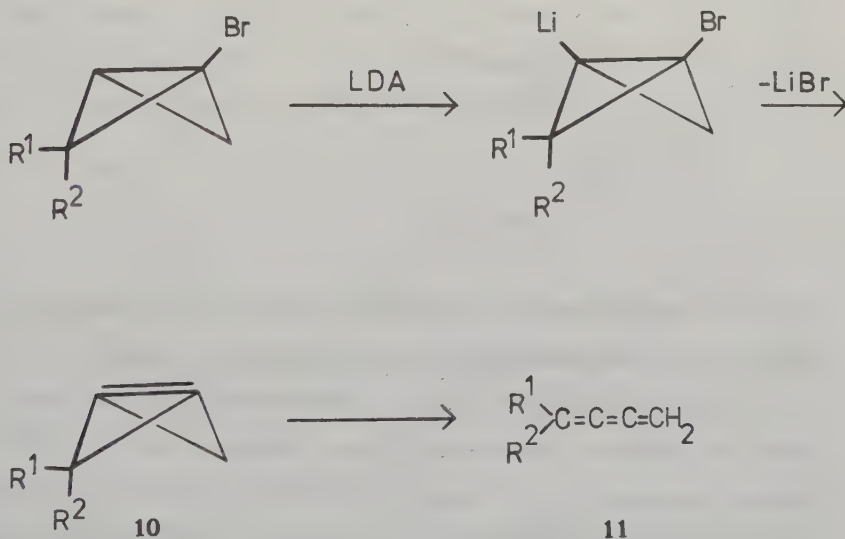
3.1 Vorüberlegungen

Die Halogenwasserstoff-Eliminierung aus 1-Halogenvalanen des Typs **5** ($n=2,3$) wurde eingehend untersucht ¹⁵⁻²³). Hierbei konnten die hochgespannten Brückenkopfolefine **6**($n=2,3$) als reaktive Zwischenstufen durch Abfangversuche mit 1,3-Dienen oder Nucleophilen nachgewiesen werden. Bei erhöhter Temperatur wird eine Isomerisierung von **6b** in 1,2,3-Cycloheptatrien **7b** beobachtet ²³). Die große Energiebarriere, die **6b** von **7b** trennt, resultiert aus den Einschränkungen, die die Regeln der Orbital-symmetrie dieser Isomerisierungs-Reaktion auferlegen. An den 1-Brombicyclo[1.1.0]butanen **21f**, **23f** und **34** werden im folgenden Gemeinsamkei-

ten und Unterschiede im Verhalten der 1 - Brombicyclo[1.1.0]butane und der 1 - Halogenvalane gegen starke Basen vorgestellt.

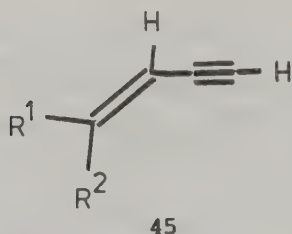
Geht man davon aus, daß sich die 1 - Brombicyclo[1.1.0]butane **9** analog den 1 - Halogenvalanen **5** verhalten, erwartet man bei der Basenbehandlung von **9** die Bildung des Bicyclo[1.1.0]but - 1(3) - ens **10**. Die Isomerisierung von **10** zum 1,2,3 - Butatrien **11** ist aber nicht durch Orbitalsymmetrie - Verbote eingeschränkt und sollte, falls **10** als Zwischenstufe auftritt, spontan erfolgen (Schema 3).

Schema 3



Butatriene sind aber relativ reaktionsfreudige Moleküle, die schnell polymerisieren und sich auf diese Weise dem Nachweis entziehen könnten. Es wurde deshalb eine Möglichkeit gesucht, die **11** in stabile Endprodukte

überführt, die nur aus **11**, nicht aber aus **10** entstanden sind. Es sind einige Reaktionen bekannt, mit denen sich Butatriene derivatisieren lassen, wie z.B. nucleophile Additionen ⁵⁷⁾ oder Addukt - Bildung mit Metallkomplexen ⁵⁸⁾. Arbeitet man aber mit einem Überschuß an Base, so sollten die Butatriene **11** in die entsprechenden Vinylacetylene **45** isomerisieren. Diese werden bei weiterem Basenüberschuß zu den Acetylid - Anionen deprotoniert, welche nach Abziehen des Lösungsmittels und anschließender wäßriger Aufarbeitung die reinen Buten - ine **45** liefern sollten.



45	a	b	c	d
R¹	H	H	Me	Me
R²	H	Me	H	Me

Um diese Reaktion auf die Brauchbarkeit bei der Bromwasserstoff - Eliminierung aus **9** zu untersuchen, wurde **11c** nach Literaturvorschrift ⁵⁹⁾ aus 1,1 - Dibrom - 2,2 - dimethyl - *exo* - methylen cyclopropan und *n*BuLi dargestellt. Die Reaktion von **11c** mit einem Überschuß an LDA lieferte nach wäßriger Aufarbeitung als einziges Produkt das Alkin **45d**. Mit dem Ergebnis dieses Kontroll - Experimentes ist es jetzt relativ leicht möglich, eindeutige Aussagen über die Produkte der Bromwasserstoff - Eliminierungen aus den 1 - Brombicyclo[1.1.0]butanen **21f**, **23f** und **34** zu machen. Es sei vorweggenommen, daß alle drei 1 - Brombicyclo[1.1.0]butane die erwarteten Vinylacetylene nach der Reaktion mit einem Überschuß an Base ergaben.

3.2 23f und LDA

Um auch das vermutete 1,2,3-Butatrien **11c** nachzuweisen, wurde 1-Brom-2,2-dimethylbicyclo[1.1.0]butan **23f** zunächst mit nur einem Mol-äquivalent LDA in Ether bei -30°C umgesetzt. Das ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigte nach einer Reaktionszeit von 15 Minuten neben Ether und Diisopropylamin die Resonanzen von 4-Methylpenta-1,2,3-trien **11c** ($\delta = 1.93$, $\delta = 4.85$). Nach der Zugabe von weiteren vier Äquivalenten LDA waren die Signale von **11c** im ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung verschwunden. Nach wäßriger Aufarbeitung des Ansatzes und anschließender Kurzwegdestillation des Rohprodukts bei 10^{-3} Torr/ 25°C zeigte das ^1H -NMR- und das ^{13}C -NMR-Spektrum des Destillats neben Ether nur die Resonanzen des Penten-ins **45d**.

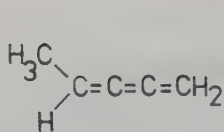


11c

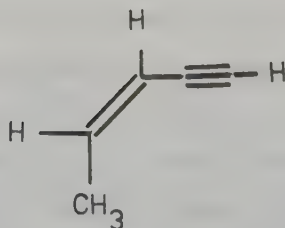
45d

3.3 34 und LDA

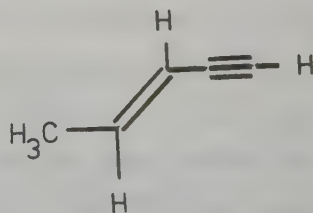
Die Reaktion von 1 - Brom - 2 - exo - methylbicyclo[1.1.0]butan **34** mit LDA erfolgte analog Kapitel 3.2. Nach Zugabe von einem Moläquivalent Base bei -30°C in Ether konnte man im ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches das Penta-1,2,3-trien **11b** nicht zweifelsfrei erkennen. Nach Zugabe von zwei weiteren Äquivalenten LDA und der üblichen Aufarbeitung erhielt man ein 6:1 - Gemisch der isomeren Penten-ine **45b** und **45c**. Das Verhältnis der *cis*-*trans*-Isomeren wurde durch ^1H -NMR-Integration der terminalen Acetylen-Protonen von **45b** bei $\delta = 2.93$ und der Methyl-Protonen von **45c** bei $\delta = 2.58$ bestimmt. Die NMR-Daten stimmen mit den Literatur-Werten ⁶⁰⁾ überein.



11b



45b



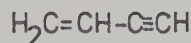
45c

3.4 21f und LDA

Das Einwirken von einem Moläquivalent LDA auf eine etherische Lösung von 1-Brombicyclo[1.1.0]butan **21f** generierte erwartungsgemäß 1,2,3-Butatrien **11a**, welches sich im ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches als Multiplett bei $\delta = 5.25$ (Literatur-Wert ⁶¹⁾ : 5.30) zu erkennen gab. Nach Zusatz von zwei weiteren Äquivalenten Base und der üblichen Aufarbeitung konnte man Vinylacetylen **45a** neben Ether und Diisopropylamin isolieren. Der Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten von **45a** mit den Literatur-Werten ⁶²⁾ sichert dessen Konstitution.



11a



45a

3.5 Abfangversuche von Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-en **10**

Die vorangegangenen Versuche zeigen, daß die Basenbehandlung von 1-Brombicyclo[1.1.0]butanen zu den 1,2,3-Butatrienen **11** führt. Obwohl das Pentatrien **11b** im Verlauf der Bromwasserstoff-Eliminierung aus **34** nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte, darf man annehmen, daß auch hier das 1,2,3-Butatrien **11b** auftritt, da bei Basen-Überschuß die entsprechen-

den Vinylacetylene **45b** und **45c** gefunden werden.

Das Auftreten von **11** sichert aber keineswegs das in Schema 3 postulierte Bicyclobut-1(3)-en **10** als kurzlebige Zwischenstufe, schließt es allerdings auch nicht aus. Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1(7)-en **6b** wurde erfolgreich mit guten Nucleophilen oder reaktiven 1,3-Dienen abgefangen¹⁵⁻²²). Als Beispiele seien hier Thiophenolat und 2,5-Dimethylfuran (2,5-DMF) genannt. Führt man die Bromwasserstoff-Eliminierung aus **21f** oder **23f** in Gegenwart von Lithiumthiophenolat oder 2,5-DMF durch, so erhielt man keinerlei Hinweis auf ein Produkt mit Bicyclo[1.1.0]butan-Struktur. Dies läßt zwei Interpretationen zu. Das Bicyclobuten **10** wird im Zuge der Reaktion gebildet, entzieht sich aber durch sehr rasche Öffnung der Bicyclo[1.1.0]butan-Einheit zum 1,2,3-Butatrien dem Nachweis durch Abfangreaktionen. Andererseits kann die Ringöffnung des Bicyclo[1.1.0]butan-Systems unter Umgehen des energetisch sehr hoch liegenden Bicyclobutens **10** erfolgen.

4. Mechanistische Untersuchungen der 1,2,3-Butatrien-Bildung

Die Ergebnisse der Bromwasserstoff-Eliminierungen aus den 1-Brombicyclo[1.1.0]butanen (Kapitel 3) lassen keine eindeutige Aussage über den Mechanismus der Bildung der 1,2,3-Butatriene **11** zu (siehe Schema 3). Ein Scheitern der Abfangreaktionen schließt **10** als kurzlebige Zwischenstufe aber nicht aus. Um tieferen Einblick in das Reaktionsgeschehen zu erhalten, müssen die Brückenkopf-Kohlenstoffatome des Bicyclo[1.1.0]butan-Gerüsts unterscheidbar sein. Zur Markierung eines Brückenkopf-Atoms kann

man ^{12}C -, ^{13}C - oder ^{14}C - Kohlenstoffisotope heranziehen. ^{14}C - markiertes Material ist bei sehr vielen biochemischen Problemen erfolgreich angewendet worden. Der Vorteil der Markierung mit dem radiaktiven Kohlenstoffisotop liegt in der hohen Meßgenauigkeit der Radiaktivität der Produkte, d.h. man setzt nur geringe Mengen "heißen" Material ein. Die radioaktive Strahlung zeigt aber nur an, in welchem Molekül sich die Markierung befindet, nicht aber an welcher Position im Molekül. Interessiert man sich für diese Information, muß man das Molekül Schritt für Schritt abbauen, was in viele Fällen sehr aufwendig ist. Die Analyse der ^{12}C - und ^{13}C - markierten Proben erfolgt mit der ^{13}C - NMR - Spektroskopie. Die Verwendung von hoch ^{13}C - angereicherten Edukten garantiert eine einfache ^{13}C - NMR - spektroskopische Analyse der Produkte mit befriedigender Meßgenauigkeit der markierten Positionen. Leider sind ^{13}C - angereicherte Verbindungen sehr teuer, was für ^{13}C - abgereichertes Material (" ^{12}C - markiert") nicht im gleichen Maß zutrifft. Die Aufnahme der ^{13}C - NMR - Spektren der Produkte ist zwar langwieriger, da sich ein teilweise " ^{12}C - markiertes" Atom nur durch eine Verringerung der Signalintensität zu erkennen gibt, stellt aber an einem guten Spektrometer kein Problem dar. Aus Kostengründen wurde für die Markierung des Bicyclobutan - Gerüsts von ^{13}C - angereicherten Material ausgegangen.

Das Dimethylbicyclobutan **23f** war das geeignete Modell für ein Markierungsexperiment. Die Substitution in 2 - Stellung ist erforderlich, um im Butatrien **11c** die Atome C - 2 und C - 3 unterscheidbar zu machen. **23f** läßt sich im Gegensatz zu **34** leicht reinigen. Die Synthese von [1 - ^{12}C] - 1 - Brom - 2,2 - dimethylbicyclo[1.1.0]butan ^{12}C - **23f** gelingt aber nur dann, wenn " ^{12}C - markiertes" Bromoform aus geeigneten Vorstufen in hohen Ausbeuten zugänglich ist. Käuflich günstig erhältlich sind aber nur markiertes Chloroform und, etwas teurer, Methyljodid. Siegel und Seebach⁶³⁾ erhielten

[^{13}C] - Bromoform aus [^{13}C] - Methylodid in einer dreistufigen Reaktionssequenz mit einer Gesamtausbeute von ca. 50%. Auch der von *Soroos* und *Hinkamp* ⁶⁴⁾ eingeschlagene Weg, Chloroform in Bromoform mit Aluminiumchlorid und Ethylbromid überzuführen, erschien ungeeignet. Mit hoher Ausbeute und experimentell unproblematisch verlief die von *Harlow* und *Ross* 1933 beschriebene Umsetzung von Chloroform mit wasserfreiem Aluminiumbromid ⁶⁵⁾. Die Reaktion von [^{12}C] - Chloroform (^{12}C - Gehalt mindestens 99.95%) mit Aluminiumbromid lieferte in 71proz. Ausbeute [^{12}C] - Bromoform. Die Synthese von ^{12}C - **23f** erfolgte nun analog der von **23f**. Phasentransfer - katalysierte Addition von [^{12}C] - Dibromcarben an Dimethylallylchlorid lieferte zu 72 % die Tribromverbindung ^{12}C - **29d**. Umsetzen von ^{12}C - **29d** mit MeLi in Ether erbrachte ^{12}C - **23f** mit 34proz. Ausbeute. Das ^{13}C - NMR - Spektrum von ^{12}C - **23f** weist kein Signal bei $\delta = 28.9$ auf (vgl. Abbildung 2), d.h. der Rest - ^{13}C - Gehalt in 1 - Position lag unterhalb der ^{13}C - Nachweisgrenze.

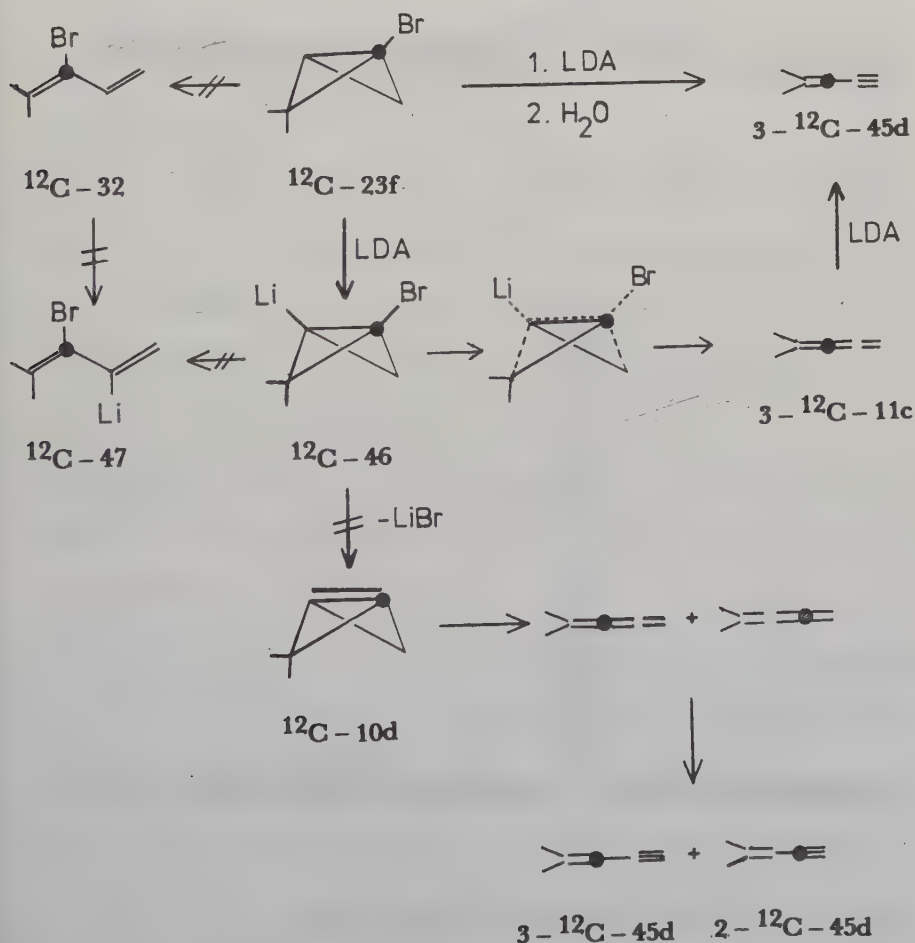
Die Reaktion von ^{12}C - **23f** mit vier Moläquivalenten LDA wurde, wie in Kap.3.2 beschrieben, durchgeführt. Da man auf die ^{13}C - NMR - spektroskopische Untersuchung des 1,2,3 - Pentatriens **11c** verzichten kann, wurde die Base vorgelegt und ^{12}C - **23f** zu getropft. Nach wäßriger Aufarbeitung isolierte man in 36proz. Ausbeute das markierte Vinylacetylen.

Das ^{13}C - NMR - Spektrum des Produkts klärt eindeutig die Frage nach der Existenz von Bicyclobut - 1(3) - en **10** als Zwischenstufe im Zuge der Bromwasserstoff - Eliminierung. Als einziges Produkt entstand [$3 - ^{12}\text{C}$] - 4 - Methylpent - 3 - enin **3** - ^{12}C - **45d** (Abbildung 5) ⁶⁶⁾. Das C - 3 - Signal im ^{13}C - NMR - Spektrum von **3** - ^{12}C - **45d** ist vollständig verschwunden, die restlichen C - Atome tragen 100% des natürlichen ^{13}C - Gehalts.

Schema 4 zeigt mögliche Reaktionswege der HBr - Eliminierung aus ^{12}C - **23f** auf. Der erste Schritt ist sicherlich Protonen - Abstraktion aus der

3-Position unter Bildung von $^{12}\text{C}-46$. Eine Isomerisierung von $^{12}\text{C}-23\text{f}$ zu $^{12}\text{C}-32$ und anschließender Bildung des Anions $^{12}\text{C}-47$ kann ausgeschlossen werden. $^{12}\text{C}-23\text{f}$ ist in etherischer Lösung bei -20°C stabil und isomerisiert nur unter Einfluß von Elektrophilen zu **33**. Durch ein Kontroll-Experiment konnte außerdem gezeigt werden, daß **32** bei -20°C in Ether nicht mit LDA reagiert.

Schema 4 ● $\triangleq$ ^{12}C



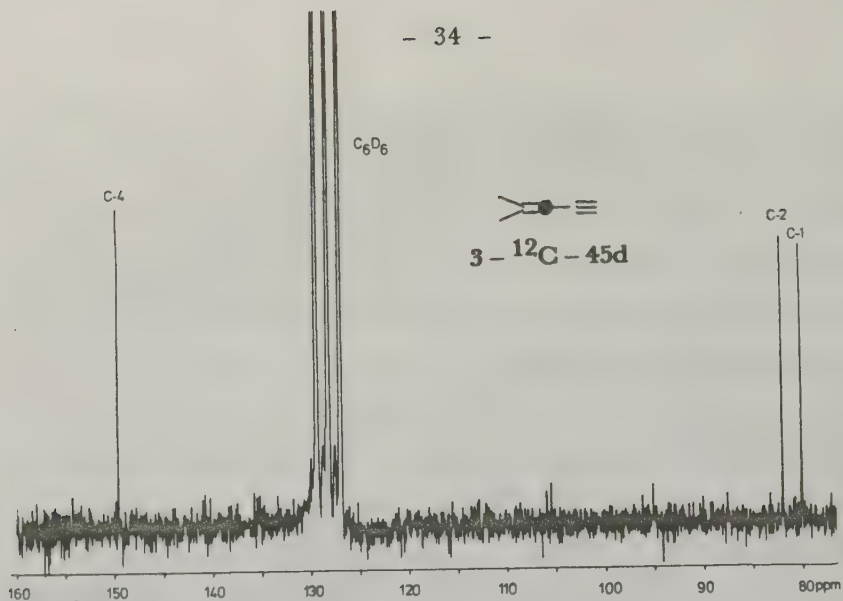


Abb. 5a. ¹³C - NMR - Spektrum von **3-¹²C-45d** in C₆D₆

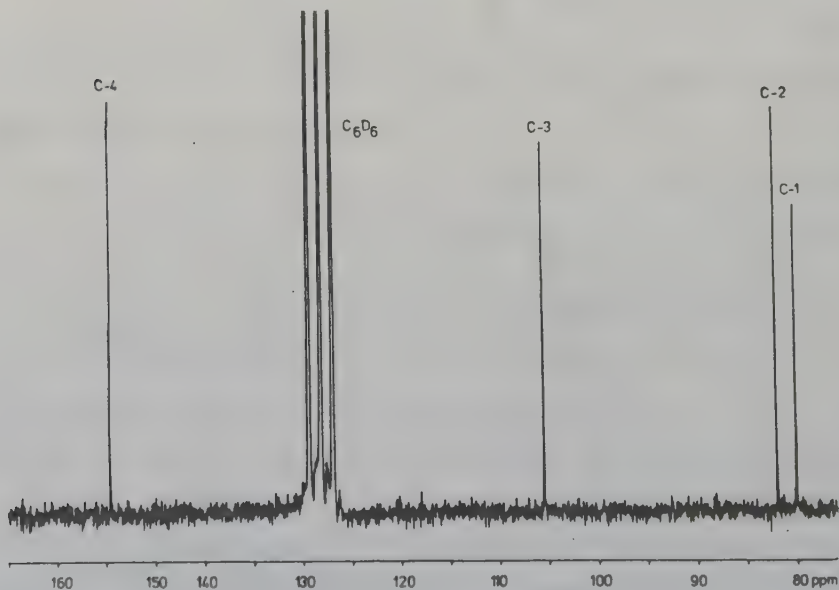


Abb. 5b. ¹³C - NMR - Spektrum von **45d** in C₆D₆

Würde die Lithiumbromid-Eliminierung aus $^{12}\text{C}-46$ das Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-en **10** generieren, müßten durch Bruch jeweils zweier gegenüberliegender Seitenbindungen von **10** die beiden Butatriene **2** - $^{12}\text{C}-11\text{c}$ und **3** - $^{12}\text{C}-11\text{c}$ entstehen, die durch Basenüberschuß zu den Alkinen **3** - $^{12}\text{C}-45\text{d}$ bzw. **2** - $^{12}\text{C}-45\text{d}$ isomerisieren. Dies müßte im ^{13}C -NMR-Spektrum des Produkts auch zu einer Intensitätsabnahme von C-2 führen. Da dies aber nicht der Fall ist, scheidet der Weg über das symmetrische Bicyclobuten **10** eindeutig aus !

$^{12}\text{C}-46$ stehen zwei Wege der Weiterreaktion offen. Zum einen Lithiumbromid-Eliminierung unter gleichzeitiger Öffnung der Bicyclo[1.1.0]butan-Einheit. Andererseits kann das Bicyclobutan-Gerüst öffnen bevor es zur Lithiumbromid-Eliminierung kommt. Unklar ist auch die hohe Regioselektivität der Ringöffnung. Diese Fragen gaben Anlaß zu quantenchemischen Rechnungen, die die Weiterreaktion von $^{12}\text{C}-46$ genauer aufzeigen sollten. Da die vollständige Wiedergabe des Reaktionsweges von $^{12}\text{C}-46$ durch MO-Kalkulationen recht schwierig ist, beschränken sich die hier durchgeführten Rechnungen auf den Einfluß von Halogen und Lithium auf die Bindungsstärken des Bicyclobutan-Gerüsts.

Die Rechnungen wurden mit einem MNDOC-Programm von Thiel⁶⁷⁾ durchgeführt. Wegen der kleineren Zahl der Orbitale wurde mit Chlor statt mit Brom gerechnet.

Figur 1 gibt die voll optimierten Bindungslängen der berechneten Bicyclo[1.1.0]butane wieder. In Figur 2 sind die Ergebnisse der Rechnungen angeführt, die von verlängerten Kohlenstoff-Chlor- und Kohlenstoff-Lithium-Abständen ausgehen.

Fig. 1 Voll optimierte Bindungslängen (in Å) substituierter Bicyclobutane

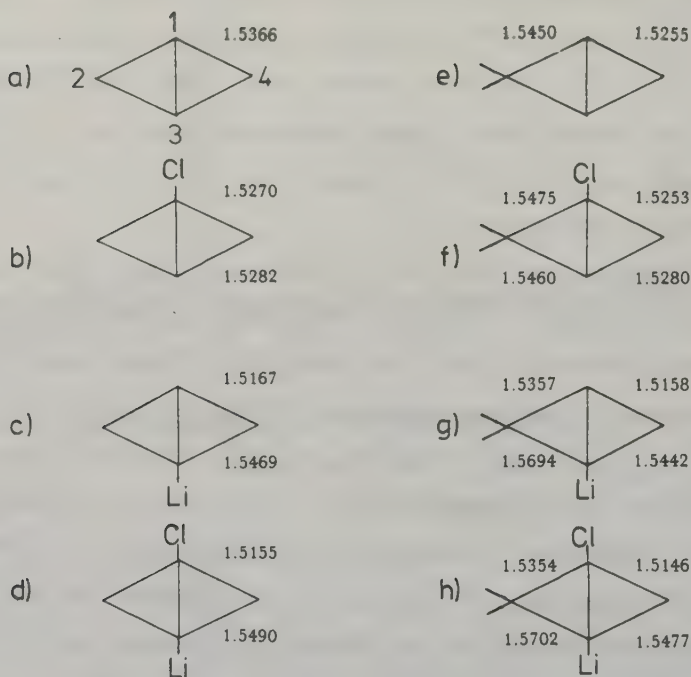
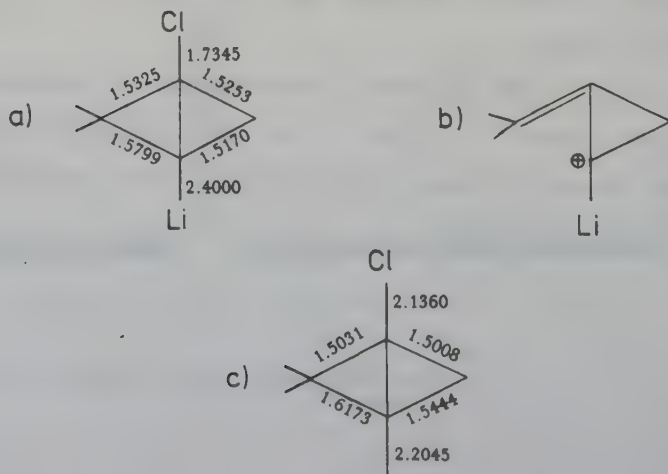


Fig. 2 Voll optimierte Bindungslängen (in Å); verlängerte C - Li - und C - Cl - Abstände werden vorgegeben



Betrachtet man die Bindungslängen in Figur 1, fällt auf, daß durch die Einführung von Chlor in 1-Position eine leichte Verstärkung der C-C-Bindungen auftritt. Dieser Effekt wirkt sich auf alle Seitenbindungen etwa gleich aus (Fig.1b), wogegen der Einfluß von Lithium eine Schwächung der C-1-C-2-Bindung und eine Stärkung der C-2-C-3-Bindung zur Folge hat (Fig.1c). Dieser Trend setzt sich in 1-Chlor-3-lithiobicyclobutan fort (Fig.1d). In 2,2-Dimethylbicyclobutan bewirken die Methyl-Gruppen eine Verlängerung der benachbarten Seiten-Bindungen C-1-C-2 und C-2-C-3 (Fig.1e). Die Bindungs-Verhältnisse in Figur 1f und g sind mit denen in Figur 1b und c vergleichbar. Figur 1h gibt einen besonders deutlichen Hinweis auf die Bindungs-Verhältnisse in **46**. Die einzige ungewöhnlich lange Bindung ist die C-2-C-3-Bindung, also diejenige, die auch in $^{12}\text{C}-\mathbf{46}$ gebrochen wird. Dieses Rechen-Ergebnis gibt sehr gut das im Experiment beobachtete Verhalten wieder. Es zeigt, daß die C-2-C-3-Bindung, nicht aber die C-1-C-2-Bindung, gespalten wird. Unklar bleibt aber weiterhin, ob die Eliminierung von Lithiumbromid konzentriert zur Öffnung des Bicyclo[1.1.0]butan-Systems erfolgt, oder ob zuerst Bromid oder das Lithium-Kation austritt.

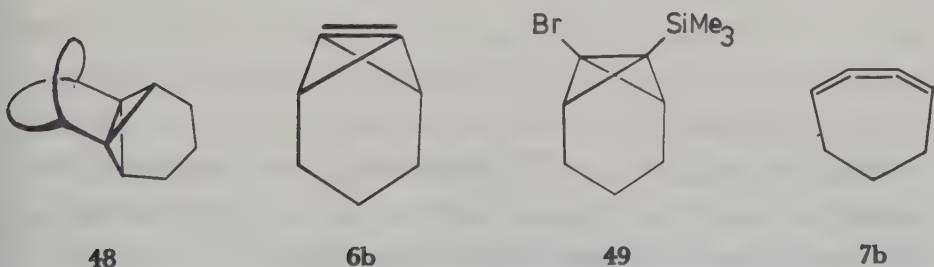
Um diese drei Möglichkeiten zu simulieren, wurden feste verlängerte C-Cl- und C-Li-Abstände vorgegeben (Fig.2). Das Entfernen von Lithium führt zu einem Bicyclobutan-Gerüst mit nahezu normalen Bindungs-Verhältnissen (Fig.2a). Dies ist nicht überraschend, da von Bicyclobutyl-Anionen bekannt ist, daß sie nicht zum Öffnen des Bicyclobutan-Gerüsts neigen ¹⁵⁻²²). Entfernt man dagegen das Chlorid, so bricht die C-2-C-3-Bindung vollständig unter Bildung eines Lithio-cyclopropyl-Kations (Fig.2b). Die gleichzeitige Entfernung von Chlorid und Lithium ergibt ähnliche Bindungs-Verhältnisse wie in Figur 1h (Fig.2c), nämlich eine Schwächung der C-2-C-3-Bindung.

Die Ergebnisse der MNDOC - Rechnungen bestätigen und ergänzen die experimentell gefundenen Tatsachen. Ein stufiger Mechanismus, bei dem zuerst Bromid unter Bildung eines Cyclopropyl - Kations abgespalten wird, kann ausgeschlossen werden. Man kann aber annehmen, daß Lithiumbromid konzertiert eliminiert wird, wobei Bromid etwas früher austritt. Konzertiert, aber nicht synchron, zur Lithiumbromid - Eliminierung wird das Bicyclo[1.1.0]butan - Gerüst geöffnet, und zwar so, daß die C - 2 - C - 3 - Bindung, nicht aber die C - 1 - C - 2 - Bindung gebrochen wird.

Die Basen - Behandlung von 1 - Brombicyclo[1.1.0]butanen führt also nicht zu Bicyclo[1.1.0]but - 1(3) - enen **10**. Dieses Hochenergie - Teilchen wird dadurch umgangen, daß die Bicyclobutan - Einheit während der Lithiumbromid - Eliminierung zu 1,2,3 - Butatrienen öffnet.

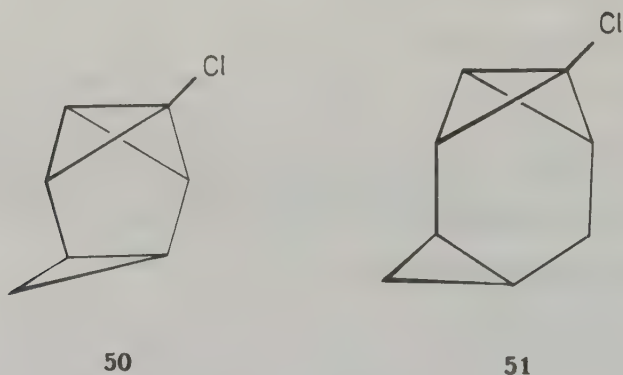
5. Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1(7)-en 6b

Die Bildung von Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-en **10** bei der Lithiumbromid-Eliminierung aus dem 1-Brombicyclo[1.1.0]butan **23f** konnte eindeutig ausgeschlossen werden. Dagegen ist das Auftreten von *endo-endo*-überbrückten Bicyclobut-1(3)-enen bei der Basenbehandlung der entsprechenden 1-Halogenvalane als Zwischenstufen eindeutig belegt¹⁵⁻²³). Einen wichtigen Hinweis auf Brückenkopf-Valene als Zwischenstufen liefern die Produkte der *Diels-Alder*-Abfangreaktionen. Führt man die Halogenwasserstoff-Eliminierung aus 1-Halogenvalanen in Gegenwart von 1,3-Dienen durch, so erhält man die [4.1.1]- und [3.1.1]-Propellane des Typs **48**. Mit kinetischen Konkurrenz-Experimenten konnte hier die Unabhängigkeit des Produktverhältnisses sowohl vom verwendeten 1-Halogenvalan, als auch von der Base nachgewiesen werden¹⁹).



Zoch und *Szeimies*²³) setzten **49** mit Fluoridionen in Gegenwart von 1,3-Dienen um, und fanden neben Propellanen des Typs **48** auch *Diels-Alder*-Abfangprodukte von 1,2,3-Cycloheptatrien **7b**. Konkurrenz-Experimente ließen den Schluß zu, daß **7b** aus der freien Zwischenstufe **6b**

entsteht. Einen weiteren Hinweis für das Auftreten von Brückenkopf-Valenen lieferten Schlüter²¹⁾ und Römer⁶⁸⁾. Sie störten die Symmetrie der Bicyclo[1.1.0]butan-Einheit in **50** und **51** durch Einführen eines Cyclopropanringes. Durch Umsetzen von **50** und **51** mit Alkylolithium-Basen konnte der Eliminierungs-Additions-Mechanismus der Chlorwasserstoff-Eliminierung über die entsprechenden Brückenkopf-Valene mit hinreichender Genauigkeit nachgewiesen werden.



Durch die Anellierung des Dreirings stört man zwar die Symmetrie des Moleküls, hebt aber auch die symmetrische Ladungsverteilung der entsprechenden Brückenkopf-Olefine durch die unterschiedliche Nähe der Brückenköpfe zum Dreiring auf. Die Isotopenmarkierung eines Brückenkopf-Kohlenstoffatoms bringt diesen Nachteil nicht mit sich, und ist die Methode der Wahl, die Symmetrie einer Zwischenstufe nachzuweisen.

Nach der erfolgreichen Markierung des 1-Brombicyclo[1.1.0]butans **23f** konnte nun auch versucht werden, ein geeignetes 1-Bromvalan zu markieren, und dessen Reaktion mit LDA zu untersuchen. Als Modell für diese Reaktion wurde 1-Bromheptavalan **20** gewählt.

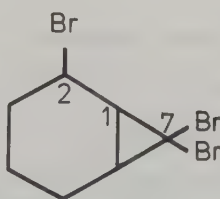
[1-¹²C]-1-Bromheptavalan ¹²C-**20** lässt sich aber nicht nach dem Stan-

dardverfahren ²²⁾ für nicht markiertes **20** synthetisieren. Metallierung von **1** - ^{12}C - **17** und anschließende Bromierung würde zu einem 1:1 - Gemisch aus ^{12}C - **20** und **7** - ^{12}C - **20** führen. Eine analoge Vorgehensweise wie bei der Darstellung von ^{12}C - **23f** sollte dagegen erfolgreich sein. Bisher wurden nach diesem Verfahren aber nur unverbrückte 1 - Brombicyclobutane synthetisiert. Die Synthese von **20** bietet eine gute Gelegenheit, die Anwendungsbreite der von *Skattebøl* und *Baird* vorgestellten Bicyclobutan - Synthese auszuloten und zu erweitern.

Die Dibromcarben - Addition unter Phasentransfer - Bedingungen an **52** lieferte zu 52% den Bicyclus **53**.



52

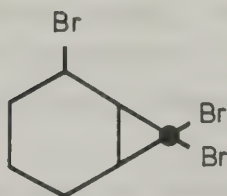


53

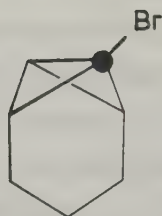
Der Halogen - Metall - Austausch mit MeLi kann in **53** an zwei Positionen eintreten, nämlich an C - 2 und C - 7. Der Austausch in 7 - Position ist durch das α - ständige Bromatom stark bevorzugt. Das entstandene Carbenoid spaltete Lithiumbromid in einer γ - Eliminierung ab und lieferte **20**. Die auf diesem Weg erfolgreiche Synthese von **20** eröffnet dieser 1 - Brombicyclo[1.1.0]butan - Synthese ein großes Anwendungsgebiet, worauf in Kapitel 6 näher eingegangen wird.

Die Darstellung von ^{12}C - **20** bereite nun keine Schwierigkeiten mehr.

Man erhielt $^{12}\text{C}-20$ in 42proz. Ausbeute aus der Reaktion von $^{12}\text{C}-53$ mit MeLi in Ether bei -78°C .



$^{12}\text{C}-53$



$^{12}\text{C}-20$

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von $^{12}\text{C}-20$ fehlt das Signal von C-1 vollständig ($20 : \delta = 23.1$), alle anderen Kohlenstoff-Atome besitzen den natürlichen ^{13}C -Gehalt.

Die Reaktion von $^{12}\text{C}-20$ mit LDA muß mit einem Abfänger durchgeführt werden, der mit $^{12}\text{C}-6b$ reagiert, bevor es polymerisiert. Als sehr gutes Nucleophil ist Lithiumthiophenolat ein geeigneter Partner für $^{12}\text{C}-6b$. Die Ausbeute dieser Reaktion ist hoch und das ^{13}C -NMR-Spektrum des Produkts ist linienarm ²²).

Setzte man $^{12}\text{C}-20$ mit LDA in Gegenwart von Lithiumthiophenolat bei -40°C um, so isolierte man in 80proz. Ausbeute $^{12}\text{C}-54$ (Abbildung 6).

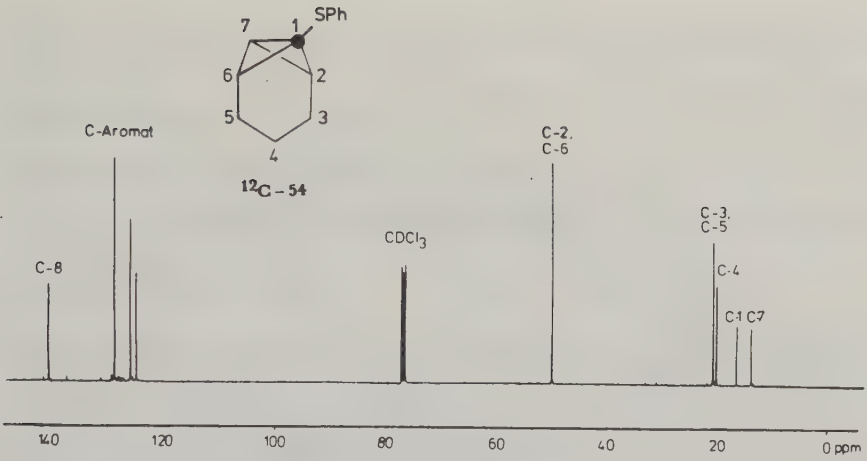


Abb. 6a. ^{13}C - NMR - Spektrum von **12C-54** in CDCl_3

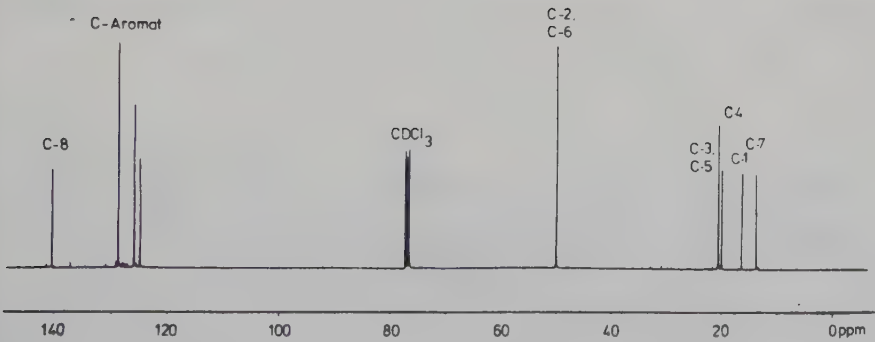


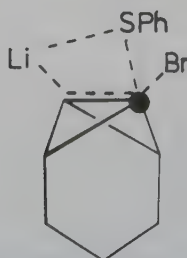
Abb. 6b. ^{13}C - NMR - Spektrum von **54** in CDCl_3

Für die Berechnung der Verteilung der ^{12}C - Markierung aus den beobachteten Intensitäten der ^{13}C - Resonanzen muß man den Rest - ^{13}C - Gehalt des eingesetzten [^{12}C] - Chloroforms, der laut Hersteller 5% beträgt, berücksichtigen. Tabelle 1 gibt die so gefundene Verteilung der ^{12}C - Markierung auf die Atome C - 1 und C - 7 in ^{12}C - 18 und ^{12}C - 54 wieder.

Tabelle 1: Verteilung der ^{12}C - Markierung in ^{12}C - 18 und ^{12}C - 54.

	^{12}C - 18	^{12}C - 54
C - 1	$100 \pm 3\%$	$55.0 \pm 1\%$
C - 7	$0 \pm 3\%$	$45.0 \pm 1\%$

Da 45% der Markierung in 7 - Position gefunden werden, wird mindestens 90% von ^{12}C - 54 über das Tricyclohept - 1(7) - en ^{12}C - 6b gebildet. Lediglich in 10% des Produkts ist ein "Memory - Effekt" bemerkbar. Dieser "Memory - Effekt" kann durch Aggregate des Typs 55 hervorgerufen werden, in denen das Tricyclohept - 1(7) - en noch nicht "frei" ist.

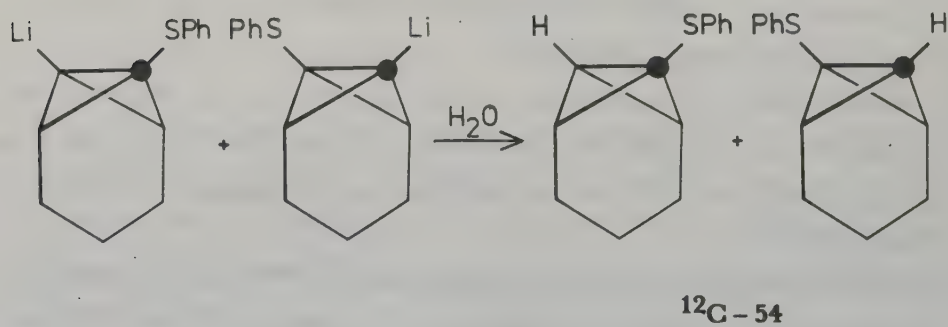
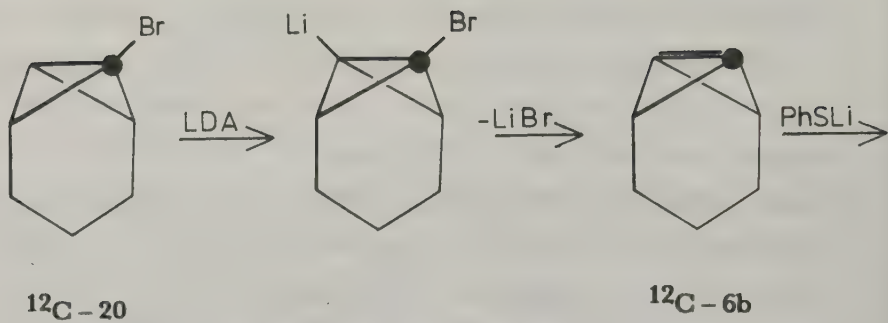


Die Tatsache, daß die Verteilung der Markierung nicht genau 50:50 ist, liegt aber auch am kinetischen ^{12}C - ^{13}C - Isotopen - Effekt. Die Addition von Thiophenolat an die freie Zwischenstufe ^{12}C - **6b** erfolgt um den Faktor des Isotopen - Effekts schneller am ^{12}C - Atom als am ^{13}C - Atom. Es liegen zwar für diese Reaktion keine Messungen des ^{12}C - ^{13}C - Isotopen - Effekts vor, man kann aber einen Wert von 5% als realistisch betrachten ⁶⁹⁾. Korrigiert man die gefundene Verteilung der ^{12}C - Markierung unter der Annahme eines kinetischen Isotopen - Effekts von 5%, erhält man nur eine geringfügige Änderung der Verteilung, nämlich 53.7% für C - 1 und 46.3% für C - 7 in ^{12}C - **54** (siehe Kap. 8.12.3 im exp. Teil).

So stichhaltig die früheren Nachweise von Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept - 1(7) - en **6b** auch sind, geben sie immer nur einen indirekten Einblick in das Reaktionsgeschehen. Das hier vorgestellte Markierungs - Experiment zeigt direkt, daß die nucleophile Substitution an 1 - Bromheptavalan **18** zu 92% nach einem Eliminierungs - Additions - Mechanismus abläuft. Als freie Zwischenstufe tritt das symmetrische Tricyclohept - 1(7) - en **6b** auf. In Schema 5 ist dieser Mechanismus, der nun als endgültig gesichert angesehen werden darf, aufgeführt.

Der erste Schritt ist die Protonen - Abstraktion aus ^{12}C - **20**. Anschließende Lithiumbromid - Eliminierung generiert das Brückenkopf - Olefin ^{12}C - **6b**. ^{12}C - **6b** ist zu 90% eine freie symmetrische Zwischenstufe. Die Addition von Lithium - Thiophenolat erfolgt so, daß kein Brückenkopf - Atom bevorzugt angegriffen wird. Die Hydrolyse dieser Bicyclobutyl - Anionen liefert ^{12}C - **54** mit einer Verteilung der Markierung an den Brückenköpfen von nahezu 1:1.

Schema 5: ● $\triangleq$ ^{12}C

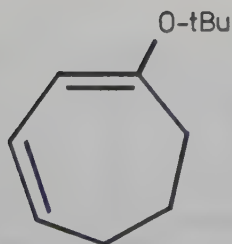


6. Valane

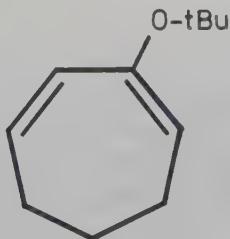
6.1 Einführung

In den vorangegangenen Abschnitten wurden zwei Vertreter der Klasse der Bicyclo[1.1.0]but - 1(3) - ene vorgestellt: Tricyclohept[4.1.0.0^{2,7}]hept - 1(7) - en **6b** und Bicyclo[1.1.0]but - 1(3) - en **10**. Es hat sich gezeigt, daß für die Existenz von **6b** die *endo-endo* - Methylene - Brücke verantwortlich ist, die die Isomerisierung zu 1,2,3 - Cycloheptatrien **7b** behindert. Fehlt eine solche Verbrückung, erfolgt die Bromwasserstoff - Eliminierung aus 1 - Brombicyclo[1.1.0]butanen unter Umgehen des Hochenergie - Teilchens **10** direkt zu den 1,2,3 - Butatrienen.

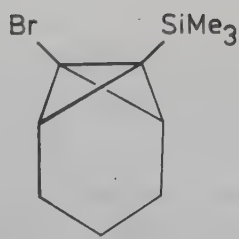
Die Isomerisierung von Heptavalen **6b** zu 1,2,3 - Cycloheptatrien **7b** wurde von *Szeimies* und Mitarbeitern ¹⁵⁻²³⁾ bei zwei Typen von Reaktionen festgestellt. Behandelt man 1 - Chlorheptavalan **19** mit Kalium - *tert* - butylat (tBuOK), so isoliert man den Vinylether **56**. **56** geht aus **57**, dem Additions - Produkt von tBuOK an **7b**, durch 1,5 - H - Verschiebung hervor ¹⁸⁾. Die Umlagerung von **6b** in **7b** wird auch bei der fluoridinduzierten β - Eliminierung aus **49** beobachtet ²³⁾.



56



57



49

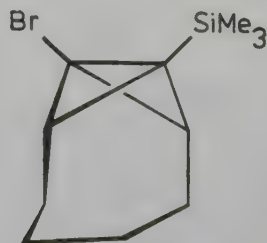
Verkleinert man die *endo-endo*-Verbrückung um eine Methylen-Gruppe, betrachtet man also Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-1(6)-en **6a**, so kann keine Isomerisierungs-Tendenz in 1,2,3-Cyclohexatrien **7a** festgestellt werden. Setzt man **5c** mit Fluoridionen in Gegenwart von Abfängern um, findet man selbst bei hohen Reaktionstemperaturen keine Hinweise auf Abfangprodukte von **7a**⁷⁰⁾.

Es ist nun interessant zu untersuchen, welchen Einfluß die Länge der *endo-endo*-Methylen-Brücke auf die Isomerisierungs-Tendenz der Brückenkopf-Valene in die entsprechenden 1,2,3-Butatriene hat. Ist die Methylen-Brücke sehr groß, kann es sein, daß das Verhalten dieser 1-Halogenvalane gegenüber Basen dem der offenen 1-Brombicyclo[1.1.0]butane gleicht, d.h. die Brückenkopf-Olefine werden auf dem Reaktionsweg zu den 1,2,3-Butatrienen umgangen.

1,2,3-Cycloheptatrien **7b** ist das kleinste nachgewiesene cyclische 1,2,3-Trien. Das kleinste bei Raumtemperatur stabile cyclische 1,2,3-Trien, 1,2,3-Cyclononatrien **7d**, wurde 1984 von Johnson⁷¹⁾ auf dem für Butatriene klassischen Weg aus **58** und MeLi erhalten. Es gibt bisher keinen Hinweis auf 1,2,3-Cyclooctatrien **7c**. **7c** sollte sich aber analog **7b** aus dem Octavalan **59** generieren lassen.



58

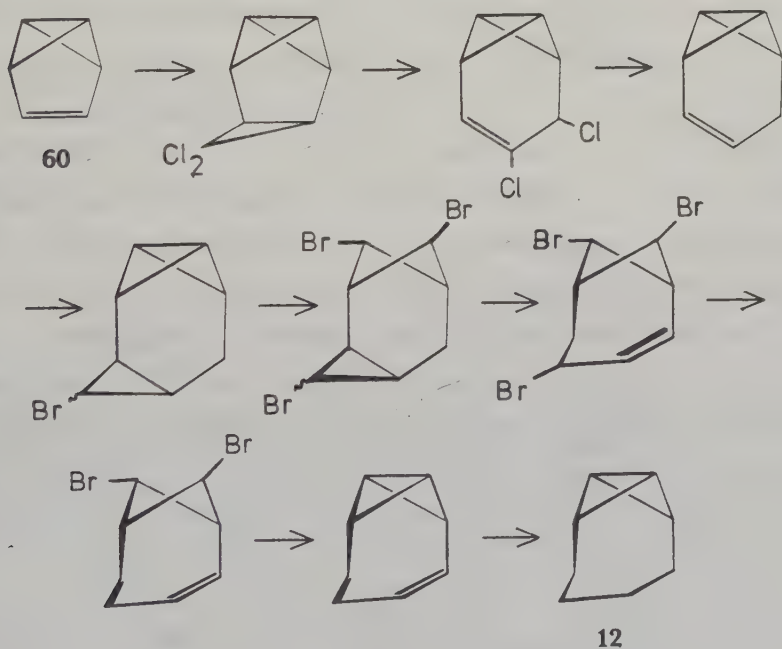


59

6.2 Synthesen

Die einzigen bisher bekannten Vertreter von Octavalan **12** wurden von Christl und Mitarbeitern über eine aufwendige Reaktions-Sequenz, die in Schema 6 wiedergegeben ist, aus Benzvalen **60** erhalten ^{26,27}).

Schema 6



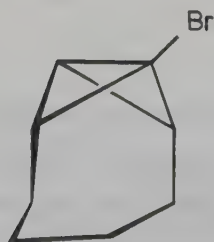
Diese Darstellung von **12** geht von einem schon bestehendem Bicyclo[1.1.0]butan-System aus, dessen *endo-endo*-Verbrückung durch Carben-Addition und anschließender Dreiringöffnung schrittweise vergrößert wird. Die Bicyclo[1.1.0]butan-Einheit wird vorübergehend durch die Addition von Brom "geschützt". Die Entbromierung mit *tert*-Butyllithium (tBuLi) bildet das Bicyclobutan-System zurück.

Mit dieser vielstufigen Synthese gelang zwar erstmals der Zugang zu Octavalan-Systemen, aber in so geringen Mengen, daß eine weitere Funktionalisierung von **12** kaum möglich erscheint.

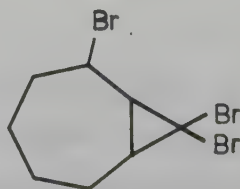
6.2.1 1 - Bromoctavalan **61**

Als Alternative zu der von Christl^{26,27)} ausgearbeiteten Synthese bietet sich die zur Darstellung von ¹²C-**20** erfolgreich durchgeführte Reaktions-Sequenz an.

Allylbromierung von Cyclohepten mit N - Bromsuccinimid (NBS) lieferte in 60proz. Ausbeute 3 - Bromcyclohepten. Addition von Dibromcarben unter Phasentransfer - Bedingungen führte zum Tribrombicyclus **62** in 55proz. Ausbeute. Setzte man **62** bei -20°C mit MeLi in Ether um, so erhielt man nach wäßriger Aufarbeitung in 58proz. Ausbeute 1 - Bromoctavalan **61**. Die Konstitution von **61** ist durch die ¹H - NMR - und ¹³C - NMR - Spektren gesichert (Abbildung 6), die beide große Ähnlichkeit mit den NMR - Spektren von **20**²²⁾ zeigen.



61



62

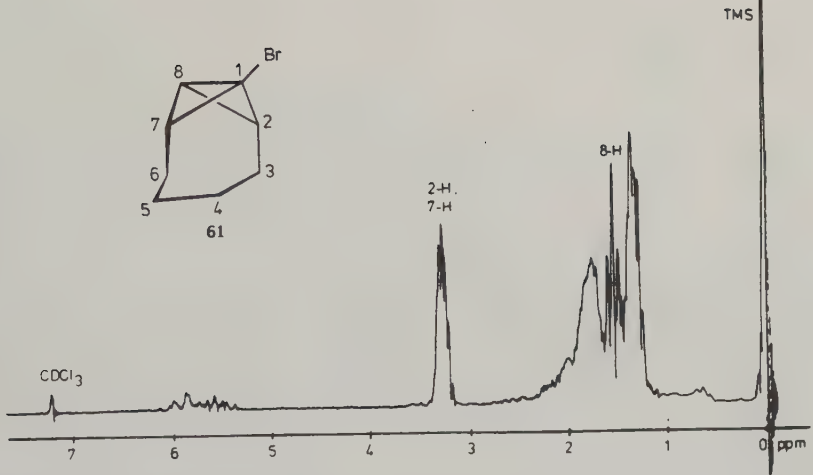


Abb. 6a. ^1H -NMR - Spektrum von 61 in CDCl_3

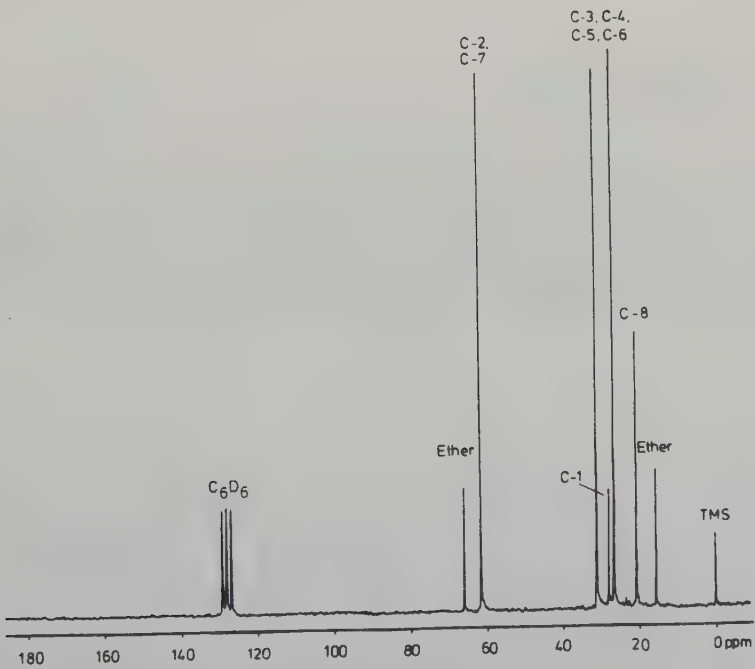


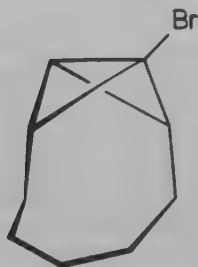
Abb. 6b. ^{13}C -NMR - Spektrum von 61 in C_6D_6

Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen die Flanken-Protonen 2-H und 7-H als nicht aufgelöstes Multipllett bei $\delta = 3.26$. Das Tripllett des Brückenkopf-Protons (8-H) hebt sich deutlich vom unstrukturierten Multipllett der Methylen-Gruppen bei $\delta = 1.55$ ($J = 5.0$ Hz) ab. Die fünf Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum von **61** lassen sich ebenfalls ohne Schwierigkeiten zuordnen.

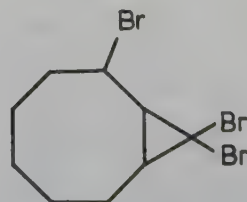
Diese einfache Synthese von 1-Bromoctavalan **61** macht es möglich, ausgehend von Cyclohepten zu der interessanten Verbindungsklasse der Octavalane in großen Mengen in nur drei Stufen zu gelangen. Im folgenden wird gezeigt, wieweit sich diese elegante Valan-Synthese auf andere Cycloolefine ausdehnen läßt.

6.2.2 1-Bromnonavalan **63**

Geht man von Cycloocten aus, sollte man nach der oben beschriebenen Reaktions-Sequenz zu den bisher unbekannten Nonavalanen gelangen. Allylbromierung von Cycloocten und anschließende Addition von Dibromcarben lieferte in ordentlichen Ausbeuten den Tribrombicyclus **64**.



63



64

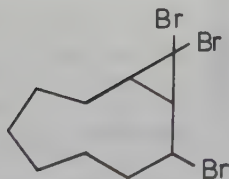
Setzte man **64** mit MeLi in Ether um, konnte in 16proz. Ausbeute 1-Bromnonavalan **63** isoliert werden, das sich auch bei Ausschluß von Elektrophilen innerhalb kürzester Zeit zersetzte. Das ^1H -NMR- und das ^{13}C -NMR-Spektrum sichern die Struktur von **63** (Abbildung 7).

Noch ausgeprägter als im 1-Bromoctavalan **61** ist hier der starke Tieffeldshift der Flankenatome. Die Resonanzen für 2-H und 5-H liegen bei $\delta = 5.15$, die von C-2 und C-5 bei $\delta = 92.5$! Auf diesen außergewöhnlichen Effekt wird in Kapitel 6.4 näher eingegangen.

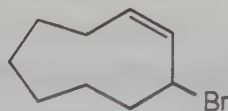
Die erfolgreiche Synthese dieses neuen Valans ermutigte dazu, Valane mit noch größerer *endo-endo*-Brücke zu synthetisieren.

6.2.3 1-Bromdecavalan 70

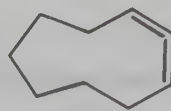
Der Bicyclus **65** wurde analog **62** und **64** aus 3-Bromcyclononen **66** erhalten. **66** wurde nicht durch Allylbromierung von Cyclononen gewonnen, da Cyclononen recht teuer ist. Ausgangspunkt für **66** war vielmehr 1,2-Cyclononadien **67**. Auch in größerem Maßstab durchführbar war die Quecksilber(II)sulfat-katalysierte Addition von Bromwasserstoff an das Allen **67**, die in Analogie zu Literatur ⁷²⁾ durchgeführt wurde.



65



66



67

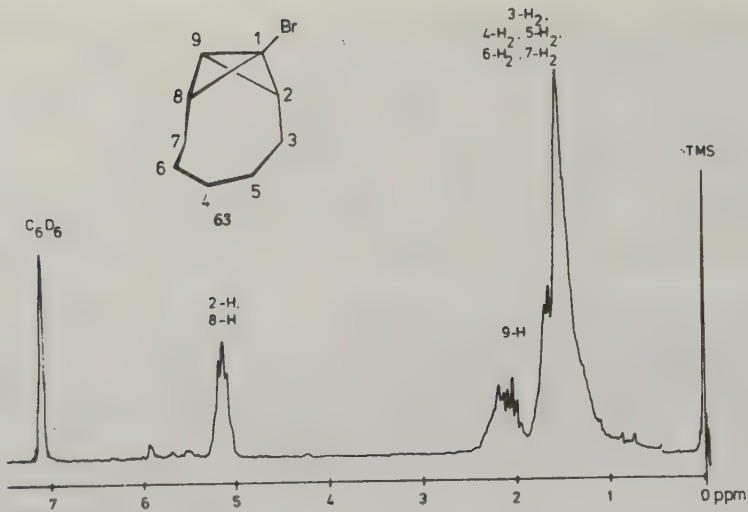


Abb. 7a. ^1H -NMR - Spektrum von 63 in C_6D_6

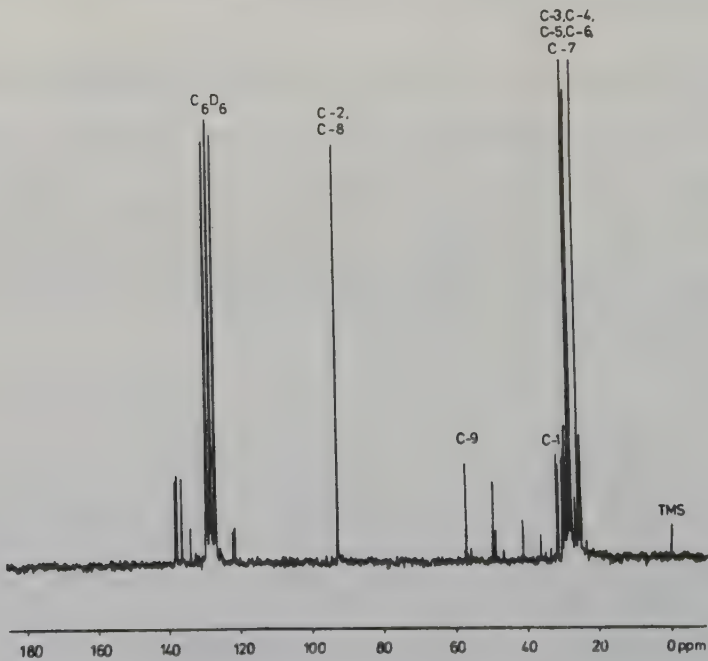
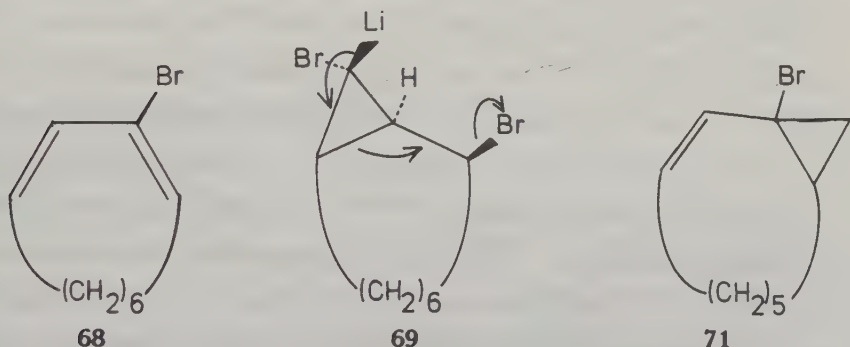


Abb. 7b. ^{13}C -NMR - Spektrum von 63 in C_6D_6

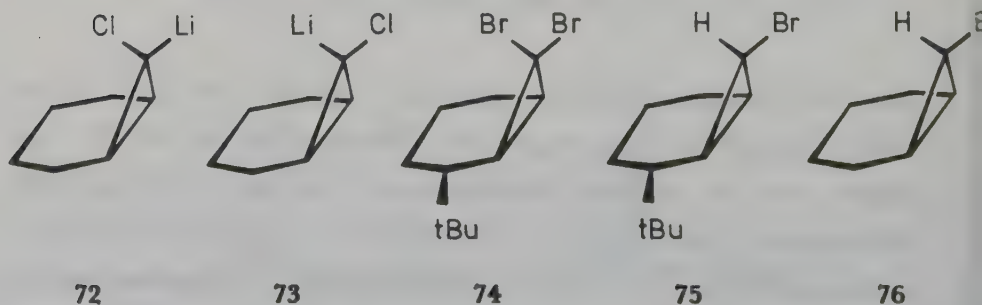
Die Reaktion von **65** mit MeLi in Ether bei -20°C verlief anders als erwartet. Als einziges Reaktionsprodukt konnte das Bromdien **68** isoliert werden. **68** entsteht vermutlich durch Fragmentierung aus **69**. Diese Reaktion ist offensichtlich schneller als die γ -Eliminierung, da weder Hinweise auf das Brombicyclobutan **70** noch auf dessen zu erwartendes Isomerisierungs-Produkt **71** gefunden wurden.



6.3 Mechanistische Aspekte der Skattebøl – Baird – Reaktion

Aus den gelungenen einfachen Synthesen bekannter und neuer Bicyclobutan-Systeme und den gescheiterten Versuchen, zu **70** und **72** zu gelangen, kann man die große Anwendungsbreite, aber auch die Grenzen dieser Bicyclobutan-Synthese ansehen. Es eröffnet sich nicht nur der Zugang zu 1-bromsubstituierten Bicyclo[1.1.0]butanen (s.Kap. 2.3), sondern auch zu 1-Bromvalanen, die schwer zugänglich oder aber bisher unbekannt waren. Die Grenzen dieser Reaktions-Sequenz sind offenbar dann gegeben, wenn im erwarteten Produkt das Bicyclobutan-Gerüst durch die große *endo*-

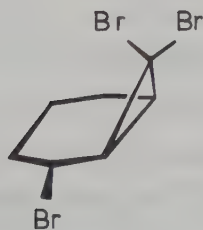
endo- Methylene-Brücke so stark aufgeweitet ist, daß der energetisch günstigere Weg der Fragmentierung gewählt wird. Der Mechanismus dieser Bicyclobutan-Synthese wurde bei der Darstellung von 1-Brom-2-*exo*-methylbicyclo[1.1.0]butan **34** schon angesprochen. Hierbei mußte die Frage nach der Art des Angriffs des anionischen Zentrums auf die Chlormethyl-Gruppe unbeantwortet bleiben. Die Synthesen von **20**, **61** und **63** geben hier einige zusätzliche Hinweise. Die Addition von Dibromcarben an 3-Bromcycloalkene führt zu den Bicyclen **53**, **62**, **64** und **65**, in denen der Cyclopropanring und das 2-Bromatom *trans*-ständig angeordnet sind. Der Halogen-Metall-Austausch kann nun in *endo*- oder *exo*- Stellung erfolgen. Der Halogen-Metall-Austausch an 7,7-Dihalogenbicyclo[3.1.0]heptanen wurde eingehend untersucht^{73,74}). Köbrich⁷³) setzte 7,7-Dichlornorcaran mit *n*BuLi bei -115°C um, und erhielt die beiden Carbenoide **72** und **73**, die er durch Hydrolyse bei dieser Temperatur zu den entsprechenden Chlornorcaranen nachweisen konnte. Bei -90°C beobachtete er hauptsächlich das *exo*-Chlor-*endo*-lithionorcaran **73**.



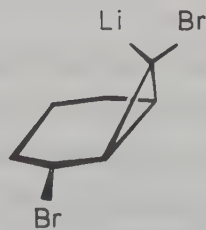
Köbrich konnte zeigen, daß ungefähr nur 10% von **73** aus dem Isomeren **72** entstehen. Der Hauptgrund für das vermehrte Auftreten des sterisch nicht so

gehinderten **73** liegt in der Reaktion von **72** mit noch unverbrauchten Ausgangsmaterial. *Seyferth*⁷⁴⁾ konnte diesen Befund erhärten, indem er 2-*tert*-Butyl-7,7-dibromnorcaran **74** mit *n*BuLi bei -113°C umsetzte und anschließend 7,7-Dibromnorcaran zugab. Nach Hydrolyse fand er die beiden Dibromnorcarane, sowie die 7-*exo*-Bromnorcarane **75** und **76**. Als Mechanismus formuliert er die primäre Bildung einer *exo*-Lithio-Verbindung des Typs **72**, die mit weiterem Dibromnorcaran die stabilere *endo*-Lithio-Verbindung unter Zurückgewinnung von Dibromnorcaran liefert. *Köbrich* und *Seyferth* bescheinigen den α -Halogenyclopropyllithium-Verbindungen bei Temperaturen unterhalb -85°C eine hohe Konfigurationsstabilität.

Überträgt man diese Ergebnisse auf die hier untersuchte *Skattebøl*-*Baird*-Reaktion, kann man davon ausgehen, daß z.B. aus **53** das *exo*-Brom-*endo*-lithio-Isomere **77** gebildet wird. Der Angriff des metallierten Zentrums auf C-2 unter Austritt von Lithiumbromid liefert das Bromvalan **20**.



53



77

6.4 Eigenschaften der Valane

Im folgenden werden anhand der bereits bekannten und im Rahmen dieser Arbeit neu synthetisierten Valane einige Effekte diskutiert, die den Einfluß des Diederwinkels θ auf das Bicyclo[1.1.0]butan-System aufzeigen.



Besonders deutlich wird eine Änderung von θ bei folgenden vier Eigenschaften:

- a) bei der Natur der Zentralbindung ^{56,75,76,77,78,79,80,81)}
- b) bei der Reaktivität gegenüber Elektrophilen
- c) bei der Acidität der Brückenkopf-Protonen ^{82,83)} und
- d) bei den chemischen Verschiebungen im ¹³C - NMR - Spektrum ^{82,83)}

Ausgiebige MO-Rechnungen, die zum Teil durch Röntgenstrukturdaten belegt sind, zeigen, daß mit einer Vergrößerung von θ eine Verlängerung der zentralen C-1-C-3-Bindung des Bicyclo[1.1.0]butan-Systems einhergeht. Da das HOMO im wesentlichen der zentralen Bindung zugeordnet werden kann, führt eine Verlängerung dieser Bindung zu einer energetischen

Anhebung des HOMO. Die Photoelektronenspektren von **16** und **17** zeigen diesen Effekt deutlich ⁷⁷⁾. Die ersten Ionisierungspotentiale liegen bei 9.20 eV für **16** und bei 8.79 eV für **17**. Von **12** wurde zwar das PE – Spektrum gemessen, die Daten wurden aber noch nicht publiziert ²⁷⁾. **78** konnte noch nicht synthetisiert werden, so daß auch hier keine PE – Daten vorliegen. Die Werte der ersten Ionisierungspotentiale von **12** und **78** sollten aber deutlich unter 8.79 eV liegen.



16



17



12



78

Mit wachsendem θ beobachtet man neben der Verlängerung der Zentralbindung auch eine Bewegung der Brückenkopf – Substituenten aufeinander zu. Dies bewirkt eine Umhybridisierung der fast reinen p – Orbitale, die das HOMO bilden. Bei kleinem θ (Abbildung 8a) erhöht sich der s – Anteil entlang der Zentralbindung, wogegen sich die Elektronen – Dichte außerhalb des Bicyclo[1.1.0]butan – Gerüsts verringert. Ein großer Diederwinkel θ bewirkt das Gegenteil (Abbildung 8c). Die Umhybridisierung erfolgt so, daß die größte Elektronen – Dichte außerhalb der Zentralbindung liegt.

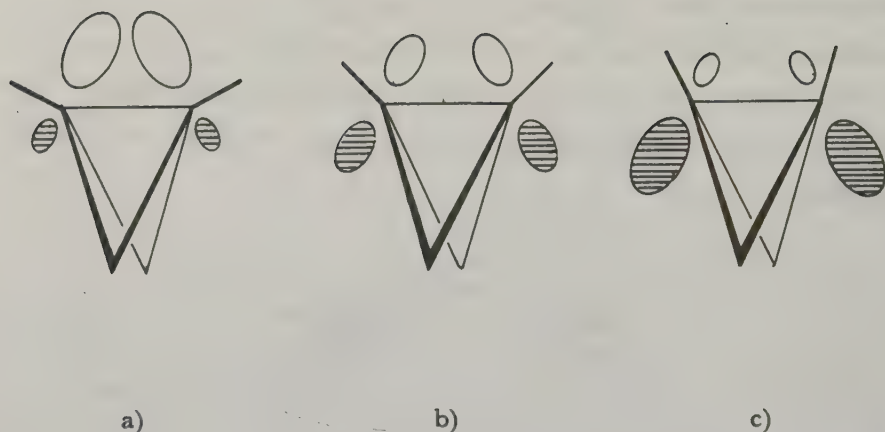


Abb. 8. HOMO des Bicyclobutans

Die in Abbildung 8c skizzierte Umhybridisierung und die energetische Anhebung des HOMO wirken sich auf die Reaktivität der Valane gegenüber Elektrophilen aus. Je höher das HOMO eines Moleküls liegt, umso leichter kann dieses mit Elektrophilen reagieren. Der Angriff von Elektrophilen an die Zentralbindung von Bicyclobutanen erfolgt von der Rückseite⁸⁵⁾. Valane mit großem θ weisen aber gerade dort eine große Elektronendichte auf, und sollten somit gegen Elektrophile besonders empfindlich sein. Dies wird auch beobachtet. Während Bromheptavalan **20** bei Raumtemperatur gegen katalytische Mengen Säure stabil ist, lagert Bromoctavalan **61** sehr schnell um. Bromnonavalan **63** ist so empfindlich gegen Elektrophile, daß es nur unter peinlichem Ausschluß von Elektrophilen kurzzeitig haltbar ist.

Als weiterer Einfluß des Diederwinkels θ wird nun die für die Funktionalisierung der Valane bedeutende Acidität der Brückenkopf-Protonen aufgezeigt.

Schlüter⁸²⁾ konnte zeigen, daß die Geschwindigkeit der Deprotonierung der Valane mit steigendem Θ abnimmt. Als grobes Maß für die C-H-Acidität kann die $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$ -Kopplungskonstante angesehen werden^{86,87)}. Diese fällt in der Reihe vom Hexavalan zum Octavalan von 212 Hz auf 190 Hz²⁷⁾. Die $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$ -Kopplungskonstante von 78 konnte noch nicht bestimmt werden, sollte aber kleiner als 190 Hz sein. Eine kleine $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$ -Kopplungskonstante bedeutet aber, daß die Funktionalisierung der Octavalane und Nonavalane durch Metallierung der Brückenkopf-Protonen erschwert wird. Der Einfluß des Diederwinkels Θ auf die chemischen Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum ist beträchtlich und bedarf besonderer Beachtung. In Tabelle 2 sind die Verschiebungen der protonierten Brückenkopf- und Flankenatome in den Halogenvalanen 18, 19, 20, 61 und 63 aufgelistet.

Tabelle 2: Chemische Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum (in ppm)

	18 ^{a)}	19	20	61	63
Θ	108°	119°	119°	?	?
Brücke	11.3	13.7	13.9	20.5	29.3
Flanke	40.6	46.4	47.3	61.4	92.5

a) 1 - Bromtricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan ist nicht bekannt

Man erkennt den zunehmenden Tieffeldschieft mit steigendem Θ . Dieser Effekt ist bei den Brückenkopf-Atomen deutlich, bei den Flanken dagegen sehr stark ausgeprägt. Ein so großer Effekt kann nicht allein auf den wachsenden induktiven Einfluß der Methylen-Brücke zurückgeführt werden,

sollte also stark mit dem Diederwinkel θ des Bicyclo[1.1.0]butan – Systems zusammenhängen. Da aber auch in Tetracyclo[5.1.0.0^{1,6}.0^{2,7}]octan **78a**, einem [1.1.1] – Propellan mit einem Diederwinkel von etwa 119°, eine ungewöhnlich tiefe Resonanz für die Flanken – Kohlenstoffatome bei $\delta = 86.5$ gefunden wird ⁸⁸⁾, kann der starke Tieffeld in Tabelle 2 nicht nur von einem großen Diederwinkel verursacht werden.



78a

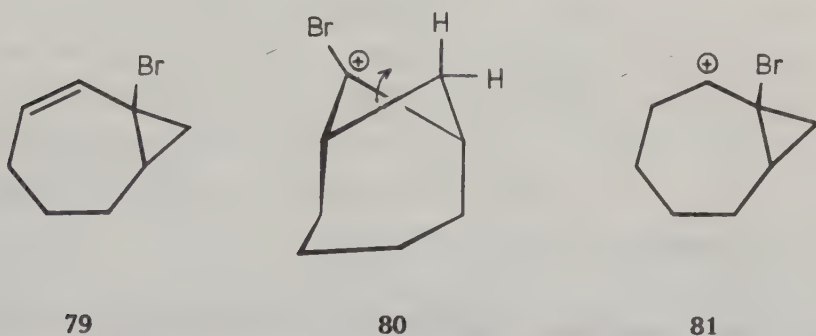
6.5 Chemie der Valane

6.5.1 Bromoctavalan **61**

6.5.1.1 **61** und Elektrophile

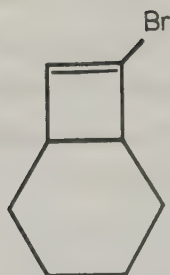
Auf die große Empfindlichkeit von Bromoctavalan **61** gegen Elektrophile wurde in Kapitel 6.4 hingewiesen. Als einziges Reaktionsprodukt der säurekatalysierten Isomerisierung von **61** wird **79** gebildet. Es ist erstaunlich, daß diese Isomerisierung so selektiv verläuft, da die säurekatalysierte Zersetzung von 1 – Bromheptavalan **20** zu einem komplexen Produktgemisch führt. **79**

ist formal das Produkt der Öffnung einer Seitenbindung des Bicyclobutan-Gerüsts. Man kann aber die Alternative nicht ausschließen, daß primär durch die Addition eines Protons die Zentralbindung gespalten wird und daß diese ionische Zwischenstufe **80** zu **81** umlagert. Abspalten des Protons ergibt dann das beobachtete Produkt **79**.



6.5.1.2 Thermolyse von **61**

Die Destillation von **61** durch ein 380°C heißes Glasrohr führte laut ^1H -NMR-Spektrum zu einem Gemisch aus mindestens drei Verbindungen. Durch Destillation des Thermolyse-Produkts über eine Mikrosplattrohrkolonne konnte 7-Brombicyclo[4.1.0]oct-7-en **82** angereichert werden. Eine saubere Auftrennung des Produkt-Gemisches durch Destillation gelang jedoch nicht.



82

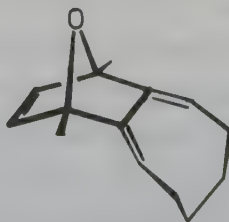
6.5.1.3 Reaktion von 61 mit starken Basen

Die Reaktion von Bromoctavalan **61** mit LDA in Gegenwart von Abfängern zeigt die Analogie der Octavalane zu den Hexa- und Heptavalanen.

Setzte man **61** mit LDA und 2,5-DMF bei -20°C oder bei Raumtemperatur um, erhielt man das Oxa[3.1.1]propallen **83** in 11proz. Ausbeute. Es fanden sich keine Anzeichen für **84**, dem *Diels-Alder*-Addukt von **7c** an 2,5-DMF.



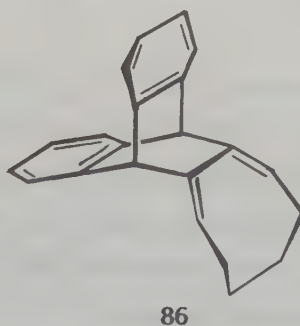
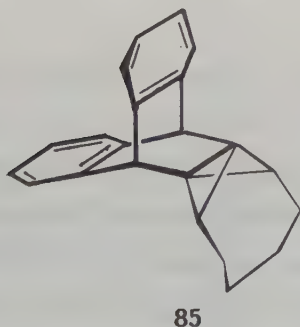
83



84

Die Konstitution von **83** ist durch die NMR – spektroskopischen Daten und das hochaufgelöste Massenspektrum gesichert (Abbildung 9). Die Resonanz von 3 – H ist durch die räumliche Nähe zum Sauerstoffatom gegenüber der von 8 – H um etwa 1 ppm zu tiefen Feld verschoben. Das Aufspaltungsmuster dieser beiden Signale deutet auf eine Fernkopplung im Bicyclobutan – System von ca. 5 Hz hin.

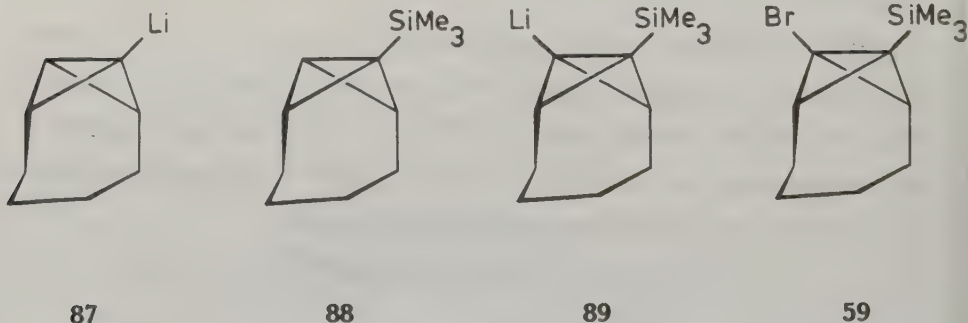
Als weiterer Abfänger von **6c** wurde Anthracen verwendet. Im ^1H – NMR – Spektrum des Rohprodukts aus der Reaktion von **61** mit LDA und Anthracen ließ sich **85** erkennen ($\delta = 4.31$, 9 – H, 10 – H), welches sich aber bei der Abtrennung des Anthracens zersetzte. Auch bei diesem Versuch fand sich kein Hinweis auf **86**, dem Abfangprodukt von **7c**.



6.5.1.4 Versuche zu 1,2,3 – Cyclooctatrien **7c**

Die Bromwasserstoff – Eliminierung mit LDA aus **61** führte nur zu Abfangprodukten des Brückenkopf – Olefins **6c**. Um aber auch Hinweise auf 1,2,3 – Cyclooctatrien **7c** zu erhalten, sollte das Bromsilan **59** synthetisiert werden, welches eine geeignete Vorstufe für **7c** darstellen könnte. Hierzu wurde nach

der bei den analogen Heptavalanen erfolgreichen Synthese - Sequenz ²³⁾ verfahren. Behandlung von **61** mit $n\text{BuLi}$ in Ether bei -78°C lieferte über den Halogen - Metall - Austausch das Anion **87**, welches mit Trimethylchlorsilan in guten Ausbeuten zu **88** reagierte. Die Struktur von **88** ist durch die spektroskopischen Daten abgesichert.



Die Metallierung von **88** zu **89** gelang weder mit $n\text{BuLi}$ /TMEDA noch mit $n\text{BuLi}/t\text{BuOK}$, so daß auf die Synthese von **59** verzichtet werden mußte. Die geringe Acidität des Brückenkopf - Protons in **88** liegt nicht nur am großen Diederwinkel, sondern auch am induktiven Effekt der Trimethylsilyl - Gruppe. Diesen induktiven Effekt beobachtet man auch bei den Heptavalanen. Während Haptavalan **17** in 12 Stunden mit $n\text{BuLi}$ in Ether metalliert wird, dauert die vollständige Metallierung von 1 - Trimethylsilylheptavalan **90** mindestens fünf Tage.

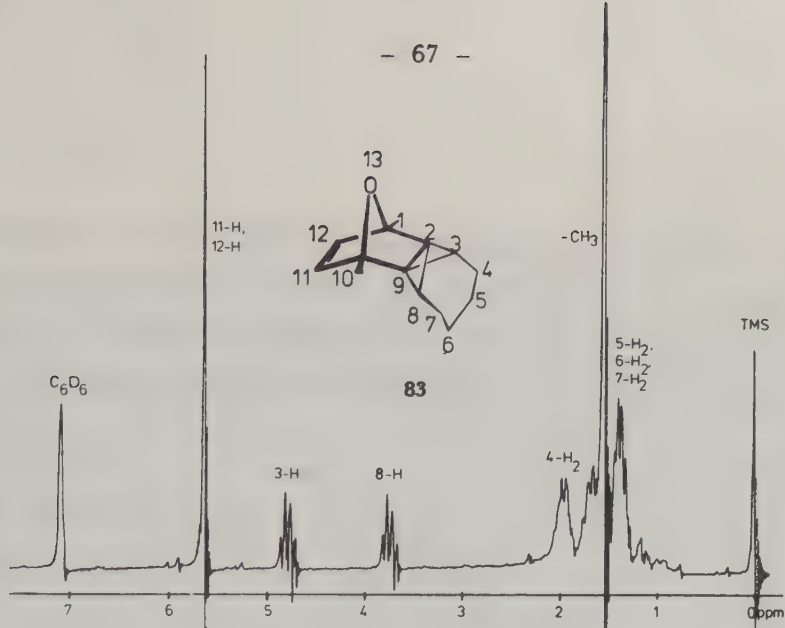


Abb. 9a. ^1H - NMR - Spektrum von **83** in C_6D_6

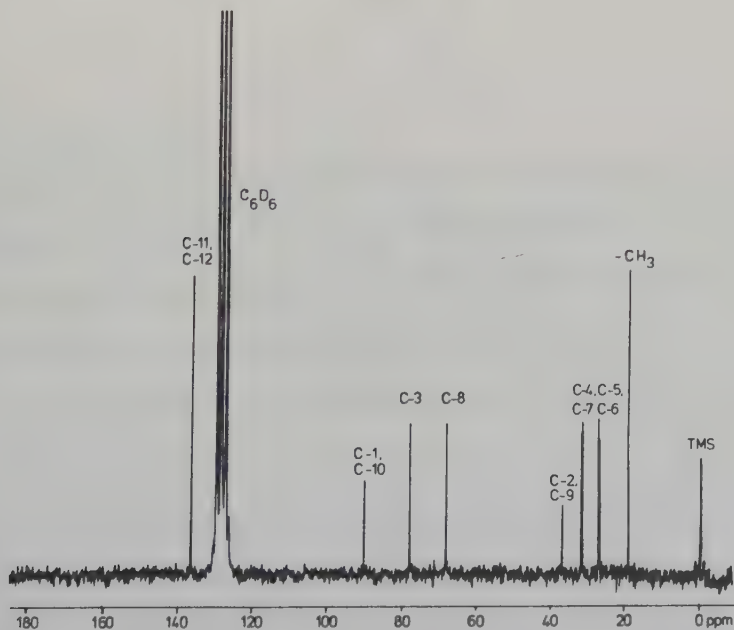


Abb. 9b. ^{13}C - NMR - Spektrum von **83** in C_6D_6

6.5.1.5 Octavalan 12

Das durch Halogen - Metall - Austausch aus **61** hergestellte Anion **87** lieferte nach Hydrolyse mit 2 N Natronlauge den Grundkörper Octavalan **12**. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Werten von *Christl* ²⁷⁾ überein. *Christl* erhielt **12** aus der schrittweisen Reduktion von Octabisvalen **91**^{26,27)}.

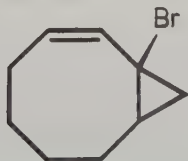


91

Abschließend sei bemerkt, daß das Verhalten der Octavalane analog dem der Heptavalane ist. Unterschiede ergeben sich aus dem größeren Diederwinkel von Octavalanen, der sich auf die Acidität der Brückenkopf - Protonen auswirkt und die bemerkenswert große Empfindlichkeit gegen Elektrophile bedingt. Bei den Bromwasserstoff - Eliminierungen aus 1 - Bromoctavalan **61** konnte kein Hinweis auf 1,2,3 - Cyclooctatrien **7c** erhalten werden.

6.5.3 Nonavalane

Wegen des extremen Diederwinkels sollten Nonavalane interessante Eigenschaften zeigen. Eine Entwicklung der Chemie des Nonavalans war aber erfolglos, da 1 - Bromnonavalan **63** eine extrem empfindliche Verbindung ist. Die durch Spuren von Elektrophilen katalysierte Isomerisierung von **63** lieferte als einziges Produkt **92**. **92** war auch bei der Synthese von **63** das einzige isolierbare Produkt, wenn die Reaktions - Bedingungen nicht peinlich genau eingehalten wurden. Auf die Synthese anderer Nonavalane wurde deshalb verzichtet.

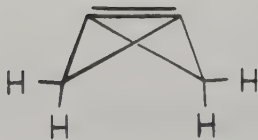


92

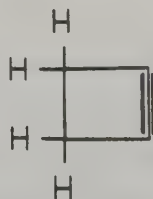
7. Cyclobutin

7.1 Einführung

Das C_4H_4 -Isomere Bicyclo[1.1.0.]but-1(3)-en **3** war Gegenstand des ersten Teils der vorliegenden Arbeit. Als weiteres interessantes C_4H_4 -Teilchen sollte nun Cyclobutin **4** untersucht werden. Ab initio Rechnungen 7-9) zeigen, daß Cyclobutin **4** ein lokales Minimum auf der C_4H_4 -Energie-Hyperfläche ist.

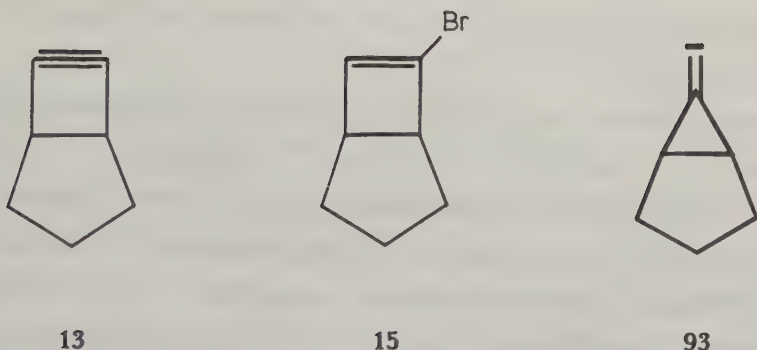


3



4

Die einzigen Reaktionen, die das Auftreten von Cyclobutin nahelegen, sind die nucleophilen Substitutions-Reaktionen von Brombicyclo[3.2.0]hept-6-en **15**. Baumgart und Szeimies¹⁴⁾ formulierten das Cyclobutin-Derivat **13** als Zwischenstufe bei der Reaktion von **15** mit Nucleophilen in der Gegenwart von starken Basen. Bei dieser Reaktion wurde die teilweise Isomerisierung von **13** in das Carben **93** beobachtet.



Mechanistische Untersuchungen dieser interessanten Reaktion werden in Kapitel 7.3 vorgestellt. Auf die Existenz des unsubstituierten Grundkörpers **4** deuten bisher keine Versuchsergebnisse.

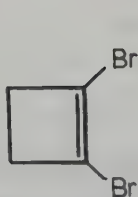
7.2 Untersuchungen zum Grundkörper **4**

Schon 1961 konnte *Wittig* die Existenz von Cycloheptin, Cyclohexin und Cyclopentin sicherstellen⁴⁴⁾. Er ging von den entsprechenden 1,2 - Dibromcycloalkenen aus und eliminierte Brom mit Magnesium. Die hierbei auftretenden Cycloalkine konnte *Wittig* mit Diphenylisobenzofuran (DIBF) als ihre *Diels - Alder* - Cycloaddukte derivatisieren. Zu diesen Abfangprodukten gelangte *Wittig* auch, wenn er von den Cycloalkan - 1,2 - bishydrazone ausging.

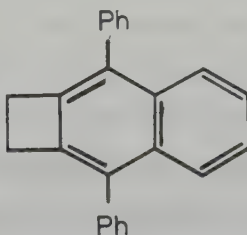
Einen eleganten Nachweis für Cyclopentin lieferte *Montgomery*⁸⁹⁾, der $[1 - ^{14}\text{C}] - 1 - \text{Chlorcyclopenten}$ mit Phenyllithium umsetzte. Etwa die Hälfte der Markierung waren im entstandenen 1 - Phenylcyclopenten aus der 1 - Position verschwunden. Ein Abnehmen der ^{14}C - Markierung konnte

nur mit dem Auftreten von Cyclopentin gedeutet werden. Zusammen mit neueren Arbeiten von *Fietjer*⁹⁰⁾ kann an der Existenz von Cyclopentin nicht gezweifelt werden.

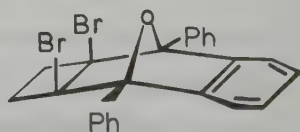
Die ersten Versuche, die den Nachweis von Cyclobutin **4** zum Ziel hatten, wurden von *Montgomery*⁸⁹⁾ und *Wittig*⁴⁵⁾ durchgeführt. *Montgomery* setzte 1-Bromcyclobuten mit Phenyllithium um und erhielt Cyclobuten und Phenylacetylen. Der Mechanismus dieser ungewöhnlichen Fragmentierungs-Reaktion konnte nicht geklärt werden. Ausgiebiger als *Montgomery* beschäftigte sich *Wittig* mit der Frage nach der Existenz von Cyclobutin⁴⁵⁾. Er setzte 1,2-Dibromcyclobuten **14** mit Magnesium in Gegenwart von DIBF um und erhielt das Abfangprodukt **94**. **94** kann als Folgeprodukt des Cycloaddukts von Cyclobutin an DIBF aufgefaßt werden. *Wittig* konnte aber zeigen, daß **14** auch mit DIBF unter Bildung von **95** reagiert. Entbromierung von **95** mit Magnesium lieferte ebenfalls **94**. Diese Versuche von *Wittig* geben also keinen Hinweis auf Cyclobutin **4**.



14



94



95

Im folgenden werden Reaktionen von 1,2-Dibromcyclobuten **14** vorgestellt, die zwar die Frage nach Cyclobutin **4** auch noch offen lassen, zusammen mit den in Kapitel 7.3 beschriebenen Experimenten aber ein einheitliches Bild

liefern.

7.2.1 Synthese von 1,2 – Dibromcyclobuten **14**

Die Synthese von 1,2 – Dibromcyclobuten **14** gestaltete sich einfacher als die von Wittig ⁴⁵⁾, da ein schnellerer Weg zu 1 – Bromcyclobuten **44** gefunden wurde. Wittig setzte Cyclobutanon mit Phosphorpentachlorid um und erhielt in mäßiger Ausbeute 1 – Chlorcyclobuten. Die Addition von Brom und die anschließende Halogenwasserstoff – Eliminierung mit Kaliumhydroxid lieferte ein Gemisch aus **14** und 1 – Brom – 2 – chlorcyclobuten. Die vollständige Auftrennung dieses Gemisches gelang nicht. Wittig setzte für seine Untersuchungen dieses Gemisch ein. Reines **14** sollte man aber erhalten, wenn man von 1 – Bromcyclobuten **44** ausgeht. **44** erhält man quantitativ aus 1 – Brombicyclo[1.1.0]butan **21f** durch säurekatalysierte Isomerisierung. **44** ist somit aus Allylchlorid in nur zwei Stufen in guten Ausbeuten zugänglich. Die Addition von Brom an **44** und die Bromwasserstoff – Eliminierung mit methanolischer Kalilauge lieferte in guten Ausbeuten reines 1,2 – Dibromcyclobuten **14**.

7.2.2 Reaktionen von **14** mit metallorganischen Basen

Eine Generierung von Cyclobutin **4** wäre sowohl aus **44** als auch aus **14** denkbar. Behandeln von 1 – Bromcyclobuten **44** mit einer starken Base müßte zur Eliminierung von Bromwasserstoff führen. Montgomery beobachtete aber nur Halogen – Metall – Austausch, als er **44** mit Phenyllithium umsetzte ⁸⁹⁾. Verwendete man dagegen LDA als Base, gewann man nur

das Edukt unverändert zurück. **44** scheidet somit als Ausgangsmaterial für diese Untersuchungen aus.

Die Entbromierung von 1,2-Dibromcyclobuten **14** mit metallorganischen Basen besitzt gegenüber den von Wittig⁴⁵⁾ durchgeführten Reaktionen mit Magnesium den Vorteil, daß man bei tiefen Temperaturen arbeiten kann. Außerdem kann man die Base auch gleichzeitig als nucleophilen Abfangpartner verwenden.

Setzte man 1,2-Dibromcyclobuten **14** mit einem Überschuß an Phenyllithium bei -78°C um und arbeitete wäßrig auf, so isolierte man als einziges Produkt in 29proz. Ausbeute Phenyl-*exo*-methylen-cyclopropan **96**. In einem weiteren Versuch wurde *t*BuLi für den Brom-Lithium-Austausch und Lithiumthiophenolat als Nucleophil verwendet. Nach wäßriger Aufarbeitung wurde das Phenylthio-*exo*-methylen-cyclopropan **97** in 25proz. Ausbeute isoliert. Die Konstitutionen von **96**¹¹⁾ und **97** sind durch die spektroskopischen Daten gesichert.



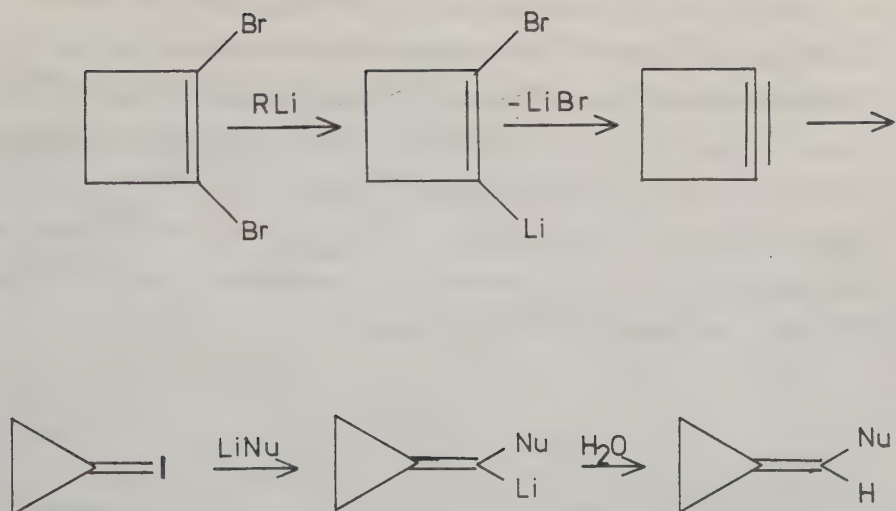
96



97

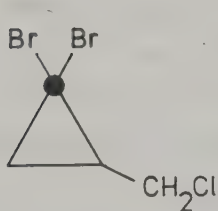
In einem Kontroll-Experiment konnte gezeigt werden, daß Lithiumthiophenolat ohne Zusatz von metallorganischen Basen nicht mit **14** reagiert. In Schema 7 wird ein möglicher Mechanismus dieser Reaktionen vorgestellt.

Schema 7



In beiden Reaktionen sollte der Halogen – Metall – Austausch der erste Schritt sein. Die Eliminierung von Lithiumbromid könnte Cyclobutin **4** generieren, welches in das weniger gespannte Cyclopropyliden – Carben **98** umlagert. Dieses Carben wird dann von dem vorhandenen Nucleophil abgefangen und liefert nach Hydrolyse die beobachteten Produkte **96** und **97**. Die Umlagerung des postulierten Cyclobutins **4** in **98** wurde von *Baumgart* und *Szeimies* an dem substituierten Derivat **13** beobachtet und würde hier das Auftreten der Produkte erklären. Der in Schema 7 formulierte Mechanismus, der Cyclobutin **4** als Zwischenstufe vorschlägt, bedarf aber weiterer Erhärtung. Die beobachteten Produkte können ebenso aus metallierten oder halogenierten Vorstufen unter Umgehen des hochgespannten Cyclobutins hervorgehen. Die in Schema 7 vorgeschlagene Zwischenstufe **4** besitzt eine Symmetrie –

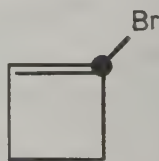
Ebene, die die Atome C - 1 und C - 2 identisch werden läßt. Hebt man diese Symmetrie durch Markierung einer Position auf, kann man anhand der Produkte auf die Symmetrie der Zwischenstufe schließen, wie dies bei der Bromwasserstoff - Eliminierung aus den 1 - Brombicyclo[1.1.0]butanen $^{12}\text{C} - 20$ und $^{12}\text{C} - 23\text{f}$ erfolgreich gezeigt werden konnte. Die ^{12}C - Markierung von **44** sollte relativ einfach möglich sein. Addition von $[^{12}\text{C}]$ - Bromoform an Allylchlorid würde $^{12}\text{C} - 29\text{a}$ liefern. Die Reaktion von $^{12}\text{C} - 29\text{a}$ mit MeLi und anschließende Isomerisierung des entstandenen Brombicyclobutans $^{12}\text{C} - 21\text{f}$ mit Säure sollte zu $^{12}\text{C} - 44$ führen.



$^{12}\text{C} - 29\text{a}$



$^{12}\text{C} - 21\text{f}$

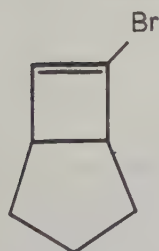


$^{12}\text{C} - 44$

Da aber **44** wie bereits erwähnt nicht mit Basen in der gewünschten Weise reagiert, muß auf andere Reaktionen ausgewichen werden, die über Cyclobutan **4** als Zwischenstufe laufen könnten. Die Bromwasserstoff - Eliminierung aus 6 - Brombicyclo[3.2.0]hept - 6 - en **15** ist für ein Markierungs - Experiment die geeignete Reaktion.

7.3 Untersuchungen zu Bicyclo[3.1.0]hept-6-in 13

Die Halogenwasserstoff-Eliminierung aus **15**, **99** und **100** mit starken Basen, sowie die β -Eliminierung aus **101** wurden von *Baumgart* und *Szeimies* eingehend untersucht ¹⁴⁾.



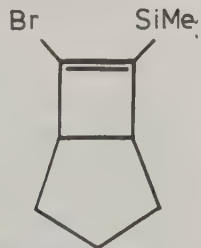
15



99



100



101

Wurden **15**, **99** oder **100** mit LDA in Gegenwart von z.B. Thiophenolat umgesetzt, konnten nach wäßriger Aufarbeitung die isomeren Thioether **102** und **103** isoliert werden.



102



103



104

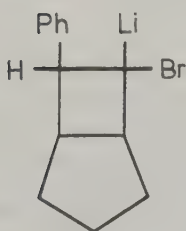


105

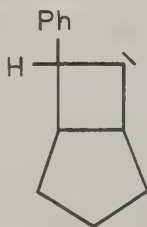
Mit kinetischen Konkurrenz-Experimenten konnte gezeigt werden, daß **102** und **103** aus derselben Zwischenstufe hervorgehen ¹⁴⁾. Die Reaktion von **15**

mit Phenyllithium unter Zusatz von LDA ergab nach wäßriger Aufarbeitung als einziges Produkt **104**. Die Aufarbeitung mit D_2O erbrachte **105**.

Gegen einen möglichen Additions - Eliminierungs - Mechanismus dieser Reaktion spricht dieses Deuterierungs - Experiment. Die Addition von Phenyllithium an **15** sollte zu **106** führen. Die Abspaltung von Lithiumbromid könnte das Carben **107** generieren, welches in **104** umlagern könnte.



106



107

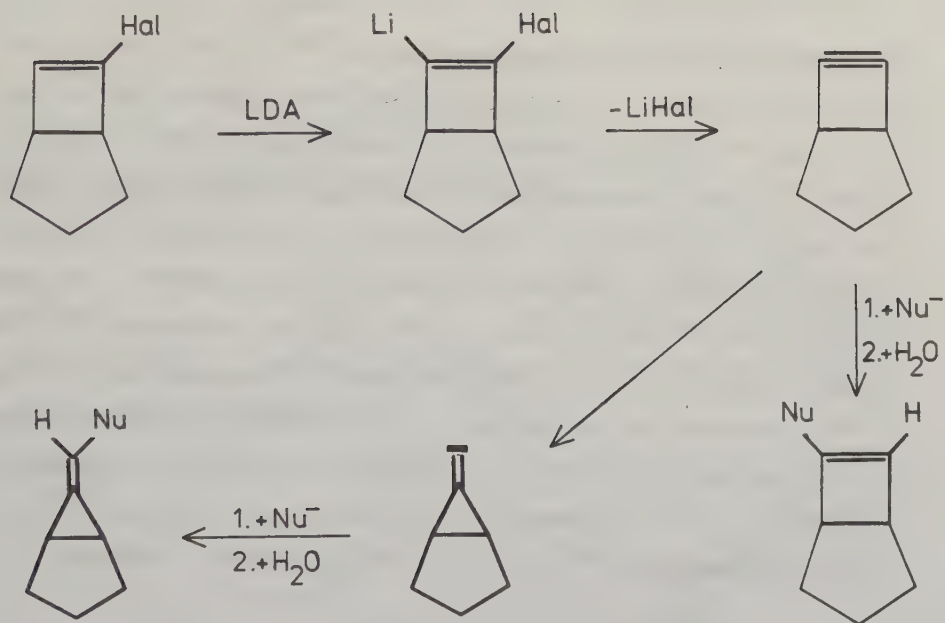


108

Wäre dieser Mechanismus von Bedeutung, müßte die Aufarbeitung mit D_2O auch das nicht deuterierte **104** ergeben. Dies ist aber nicht der Fall. *Baumgart* und *Szeimies* konnten auch einen Eliminierungs - Additions - Mechanismus über das 1,2 - Butadien **108** eindeutig ausschließen.

Das Cyclobutin - Derivat **13** als reaktive Zwischenstufe steht mit diesen Versuchsergebnissen in Einklang. In Schema 8 wird ein plausibler Eliminierungs - Additions - Mechanismus der nucleophilen Substitution von 6 - Halogenbicyclo[3.2.0]hept - 6 - enen vorgestellt.

Schema 8

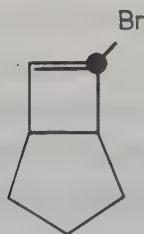


Die Eliminierung von Halogenwasserstoff generiert das Cyclobutin - Derivat 13. 13 kann nun entweder von Nucleophilen abgefangen werden oder es lagert in das Vinyliden - Carben 93 um, welches seinerseits vom Nucleophil angegriffen wird.

Führt man die in Schema 8 wiedergegebene Reaktions - Sequenz mit in 6 - oder 7 - Stellung markiertem Material durch, sollten aus der Verteilung der Markierung in den Produkten zusätzliche stichhaltige Erkenntnisse gewonnen werden.

7.3.1 Synthese von 6 - [^{12}C] - 6 - Brombicyclo[3.2.0]hept - 6 - en ^{12}C - 15

Die gewünschte markierte Ausgangsverbindung ^{12}C - 15 läßt sich nicht analog 15 synthetisieren. 15 erhält man durch Brom - Addition an Bicyclo - [3.1.0]hept - 6 - en und anschließender Bromwasserstoff - Eliminierung mit tBuOK ¹⁴). Die Einführung einer Markierung in das Kohlenstoff - Gerüst von Bicyclo[3.1.0]hepten kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Allerdings erschien der Aufbau des bicyclischen Systems durch Cycloaddition von markierten Ketenen an Cyclopentene zu langwierig und verlustreich ⁹¹). Ein einfacher Zugang zu ^{12}C - 15 sollte aber über die Thermolyse von [1 - ^{12}C] - 1 - Bromheptavalan 20 möglich sein. Zoch beschrieb die Thermolyse von 1 - substituierten Heptavalanen ⁹²), wobei neben einigen Isomeren auch 6 - substituierte Bicyclo[3.1.0]hept - 6 - ene auftraten. Die Synthese von [1 - ^{12}C] - Bromheptavalan ^{12}C - 20 wurde in Kapitel 5 bereits vorgestellt.



^{12}C - 15



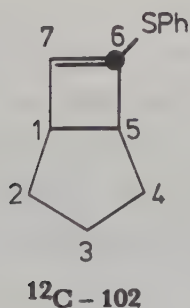
^{12}C - 20

Die Destillation von ^{12}C - 20 durch ein 380°C heißes Glasrohr ergab ein komplexes Produkt - Gemisch. Aus diesem ließ sich über eine Mikrospaltröhrenkolonne ^{12}C - 15 als leichtest flüchtige Komponente bei 57°C und 12 Torr abdestillieren. Die isolierte Ausbeute an ^{12}C - 15 betrug 35 %. Im

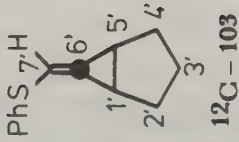
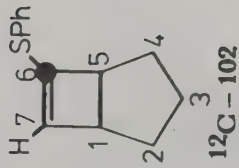
^{13}C -NMR-Spektrum von ^{12}C -15 fehlt das Signal von C-6 vollständig (15: δ = 118.3), alle anderen Kohlenstoff-Atome besitzen den natürlichen ^{13}C -Gehalt.

7.3.2 Reaktion von ^{12}C -15 mit Thiophenolat

Als gutes Nucleophil sollte Thiophenolat der geeignete Reaktionspartner für ^{12}C -15 sein. Setzte man ^{12}C -15 mit Lithiumthiophenolat in Gegenwart von LDA um, konnte in 85proz. Ausbeute ein 1:1-Gemisch aus ^{12}C -102 und ^{12}C -103 isoliert werden.



In Abbildung 10 ist das ^{13}C -NMR-Spektrum des Gemisches von ^{12}C -102 und ^{12}C -103 abgebildet. Unter Berücksichtigung des Rest- ^{13}C -Gehalts des eingesetzten [^{12}C]-Chloroforms ergibt sich die in Tabelle 3 aufgeführte Verteilung der ^{12}C -Markierung (siehe auch Tabellen 5 und 6 im exp. Teil).



CDCl_3

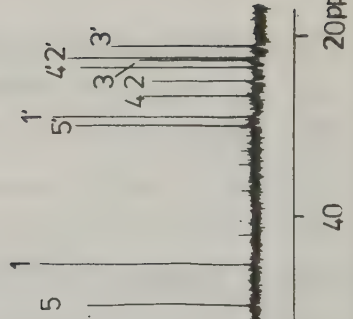
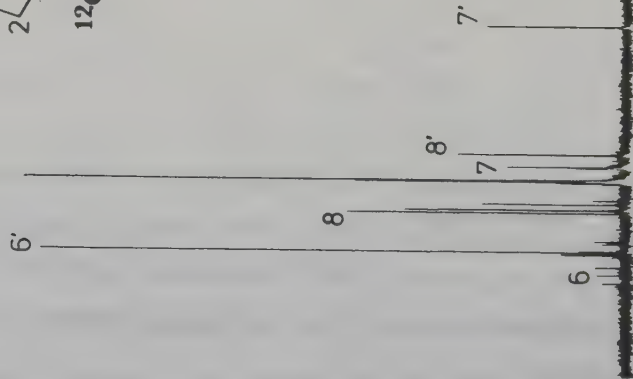


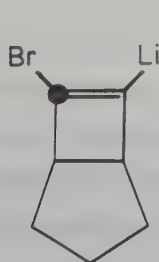
Abb. 10. ^{13}C - NMR - Spektrum von $^{12}\text{C} - 102$ und $^{12}\text{C} - 103$ in CDCl_3

Tabelle 3: Verteilung der Markierung in $^{12}\text{C} - 15$, $^{12}\text{C} - 102$ und $^{12}\text{C} - 103$

	$^{12}\text{C} - 15$	$^{12}\text{C} - 102$	$^{12}\text{C} - 103$
C - 6	$100 \pm 3\%$	$95 \pm 2\%$	$95 \pm 2\%$
C - 7	$0 \pm 3\%$	$5 \pm 2\%$	$5 \pm 2\%$

Läuft die nucleophile Substitution nach dem in Schema 8 vorgeschlagenen Mechanismus ab, wird also im Zuge der Reaktion die symmetrische Zwischenstufe Bicyclo[3.1.0]hept-6-in **13** gebildet, müßte die Markierung gleichmäßig auf C - 6 und C - 7 verteilt sein. Da dies aber nicht der Fall ist, muß der in Schema 8 vorgeschlagene Mechanismus modifiziert werden.

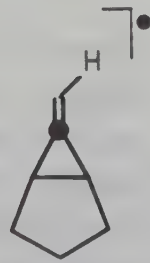
Der erste Schritt dieser Reaktion ist zweifelsohne die Metallierung unter Bildung von **6- $^{12}\text{C} - 109$** . Die Möglichkeit der Übertragung eines Elektrons von LDA oder Thiophenolat auf das Ausgangsmaterial $^{12}\text{C} - 15$ (SET) kann mit ziemlicher Sicherheit ausgeschlossen werden. Der Transfer eines Elektrons auf $^{12}\text{C} - 15$ würde das entsprechende Radikal - Anion liefern, welches sofort unter Bildung von **110** Bromid abspalten sollte.



6- $^{12}\text{C} - 109$

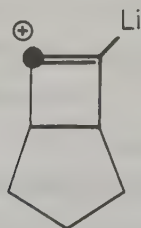


110



111

Das Radikal **110** müßte nun eine Ringverengungs-Reaktion zum Radikal **111** eingehen. Da aber Cyclobutenyl-Radikale keinerlei Tendenz zeigen in Methylencyclopropyl-Radikale umzulagern, kann SET bei dieser Reaktion keine Rolle spielen. Auch ist das Auftreten von deuterierten Produkten nach der Hydrolyse mit D_2O mit einem SET-Mechanismus schwer zu erklären. Man kann also von der Bildung von **6- ^{12}C -109** ausgehen. Der nächste Schritt dieser Reaktion ist nun nicht die Eliminierung von Lithiumbromid unter Bildung des Cyclobutin-Derivates **^{12}C -13**, sondern eine Bromid-Abspaltung, die zu **6- ^{12}C -112** führt. Diese auf den ersten Blick erstaunliche Reaktion bedarf eingehender Erläuterung.



6- ^{12}C -112

Walborsky und Duraisamy⁹³⁾ beobachteten von zwei Carbenen ein ungewöhnliches Reaktionsverhalten. Sie setzten das optisch reine Vinylchlorid (**aS**)-**113** mit $tBuLi$ um und erhielten nach wäßriger Aufarbeitung das Additions-Produkt von $tBuLi$ an das Carben **114**. Erstaunlicherweise trat bei dieser Reaktion keine Racemisierung, sondern vollständige Inversion der Konfiguration ein.

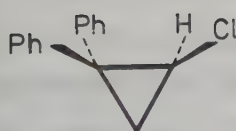


(aS) - 113

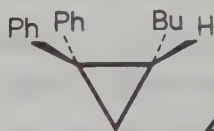


114

Eine völlige Konfigurations - Umkehr beobachteten die Autoren auch bei der Reaktion von (S) - 115 mit nBuLi. Neben einigen erwarteten Produkten erhielten sie auch (R) - 116.



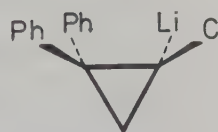
(S) - 115



(R) - 116



117



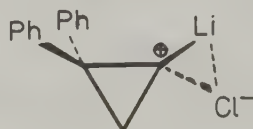
118

Um diese beiden beobachteten Ergebnisse erklären zu können, führen *Walborsky* und *Duraisamy* den Begriff der "metal assisted ionisation" (MAI) ein. Aus den Edukten erhält man zunächst unter Einfluß der Base die Carbenoide 117 und 118. Als nächstes erfolgt nun die Abspaltung des Chlorids, wobei das α - Lithiovinyl - Kation 119 und das α - Lithiocyclopropyl - Kation 120

entsteht. Der Angriff des Nucleophils kann jetzt nur von der durch das Chlorid nicht abgeschirmten Seite des Moleküls erfolgen, wodurch die beobachteten Produkte entstehen.



119



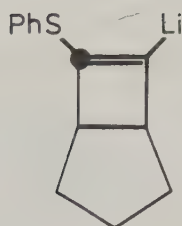
120

Die Formulierung eines Carbenoids als ein α -Lithio-Kation ist nicht neu und wurde schon 1967 von Köbrich ⁹⁴⁾ als eine Grenzformel für Carbenoide vorgeschlagen. Daß α -Lithio-Kationen in den Reaktionen von Carbenoiden eine Rolle spielen, wird auch durch quantenchemische Rechnungen belegt ⁹⁵⁾. Große Bedeutung für die Interpretation der hier vorgestellten Substitutions-Reaktion an ^{12}C -15 erlangen die MO-Rechnungen von Apeloig, Schleyer und Pople ⁹⁶⁾ an β -substituierten Vinyl-Kationen. Es wird eine große Stabilisierung der Vinyl-Kationen durch die β -Substitution von Lithium gefunden.

Man kann also davon ausgehen, daß durch die Metallierung in α - oder β -Stellung zu einem Halogen die Kohlenstoff-Halogen-Bindung stark geschwächt wird. Nimmt man eine solche Schwächung der Brom-Kohlenstoff-Bindung, also eine "metal assisted ionisation" des Bromids, auch bei 6- ^{12}C -109 an, so ist die Bildung des β -Vinyl-Kations 6- ^{12}C -112 durchaus plausibel.



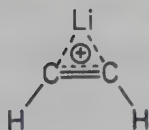
6- ^{12}C -112



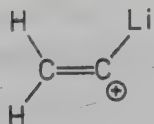
6- ^{12}C -121

Die nucleophile Addition von Thiophenolat an 6- ^{12}C -112 ergibt 6- ^{12}C -121. Nach Hydrolyse erhält man das beobachtete ^{12}C -102 mit der Markierung in Position C-6.

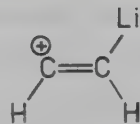
6- ^{12}C -112 kann als Derivat eines lithiierten Acetylen aufgefaßt werden. Für lithiiertes Acetylen berechneten *Dykstra* und *Schaefer III* ⁹⁷⁾ die zwei Strukturen 122 und 123, wobei die symmetrisch überbrückte Struktur die stabilere von beiden ist. Rechnungen, die 122 mit unsymmetrischen Strukturen des Typs 124 vergleichen, liegen nicht vor.



122

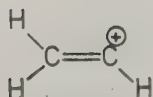


123

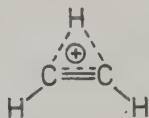


124

Weber und Mitarbeiter ⁹⁸⁾ berechneten aber analoge Strukturen für klassisches und nicht klassisches protoniertes Acetylen **125** bzw. **126**. Die symmetrische Form **126** ist die energetisch günstigere. Die Aktivierungs-Energie für die Umlagerung von **125** in **126** gab Weber mit weniger als 1 – 3 kcal/mol an.



125



126



¹²C – 127

Ob das symmetrisch komplexierte Cyclobutin – Derivat **¹²C – 127** ein lokales Minimum auf der Energie – Hyperfläche darstellt, läßt sich aus den Ergebnissen des Markierungs – Experimentes nicht beurteilen. Die Stabilität der symmetrischen Struktur **122** liegt in der guten Überlappung des HOMO des Acetylen mit den Orbitalen des Lithium – Kations (Abbildung 11a). Im gespannten System von **¹²C – 127** ist die Überlappung des s – Orbitals des Lithiums mit den umhybridisierten Orbital – Lappen des "Cyclobutins" wesentlich schlechter, d.h. eine Absenkung der Energie sollte hier durch die symmetrische Überbrückung des Lithiums nicht gegeben sein (Abbildung 11b).



a)



b)

Abb. 11

5% der Markierung werden nach der nucleophilen Substitution von $^{12}\text{C} - 15$ in 7-Position von $^{12}\text{C} - 102$ gefunden, d.h. 10% des Produkts muß über $^{12}\text{C} - 127$ oder $7 - ^{12}\text{C} - 112$ gebildet werden. Ob diese 10% aus der symmetrischen Zwischenstufe $^{12}\text{C} - 127$ gebildet werden oder aus dem Gleichgewicht hervorgehen, bei dem $^{12}\text{C} - 127$ der Übergangszustand ist, kann ohne weitere quantenchemische Rechnungen nicht entschieden werden. Abbildung 12 zeigt drei mögliche Energie-Profile für die Isomerisierung von $6 - ^{12}\text{C} - 112$ in $7 - ^{12}\text{C} - 112$.

Die Ringverengungs-Reaktion von Cyclobutenyl-Kationen zu Cyclopropyldenmethyl-Kation sind gut untersucht ⁹⁷⁾. Aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen läßt sich die Isomerisierung von $6 - ^{12}\text{C} - 112$ zu $6 - ^{12}\text{C} - 128$ zwanglos erklären. Die nucleophile Addition von Thiophenolat an $6 - ^{12}\text{C} - 128$ und die anschließende wäßrige Aufarbeitung liefert das beobachtete Produkt $^{12}\text{C} - 103$ mit der Markierung in 6-Position des Moleküls. Die Produkte mit der Markierung in 7-Position gehen aus $^{12}\text{C} - 127$ oder

7- ^{12}C -112 hervor, wobei wie oben diskutiert, zwischen diesen Möglichkeiten nicht unterschieden werden kann.

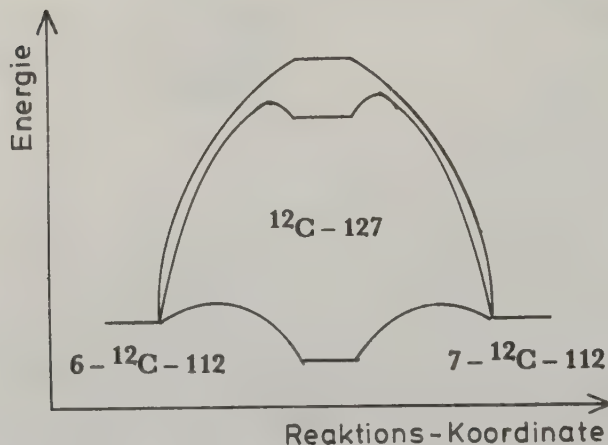


Abb. 12

Baumgart und Szeimies ¹⁴⁾ konnten mit kinetischen Konkurrenz-Experimenten nachweisen, daß die Produkte 102 und 103 aus derselben Zwischenstufe hervorgehen. Dieses Ergebnis wird durch die gefundene Verteilung der Markierung nachhaltig bestätigt. In ^{12}C -102 und ^{12}C -103 findet man die gleiche Verteilung der Markierung. Dies kann nur mit einer gemeinsamen Zwischenstufe erklärt werden. Diese Zwischenstufe sollte für 90% der Produkte 6- ^{12}C -112 sein.



6 - ^{12}C - 112

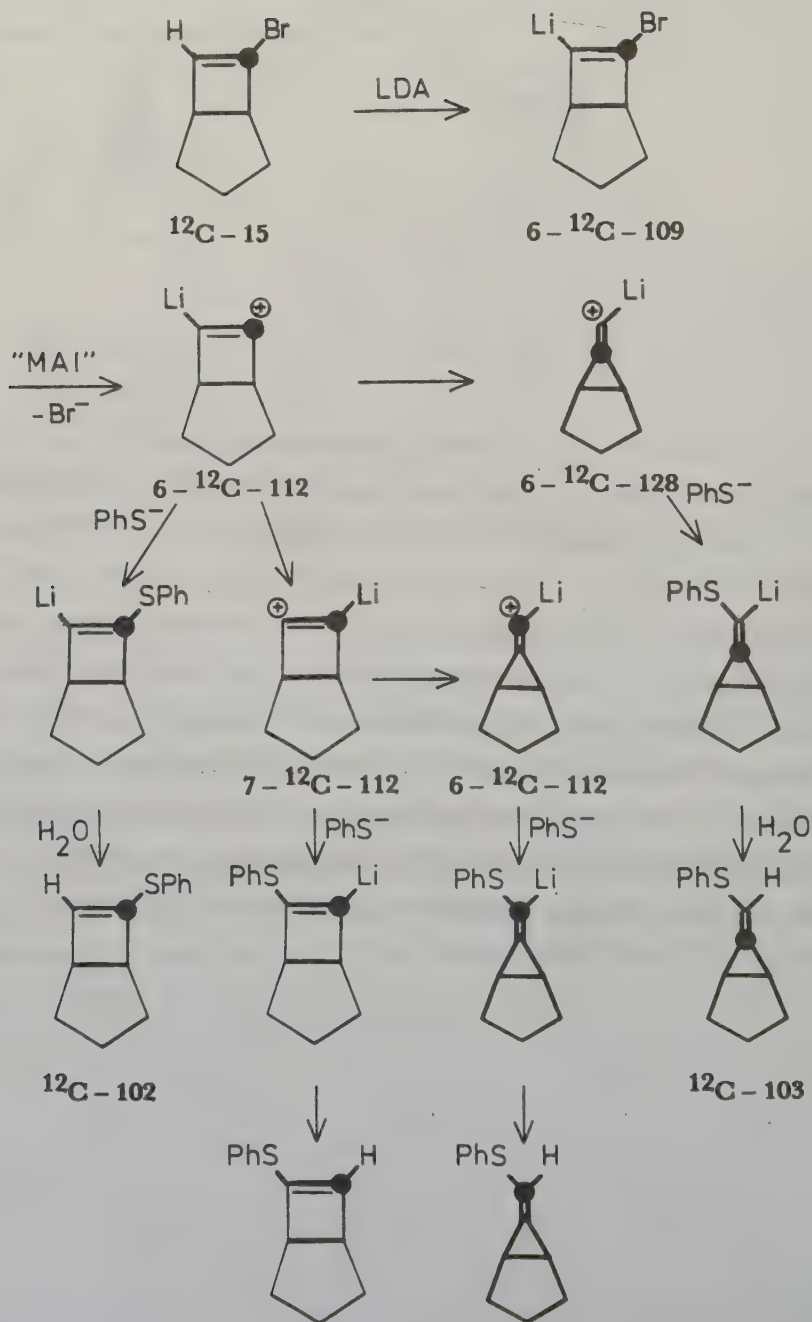


6 - ^{12}C - 128

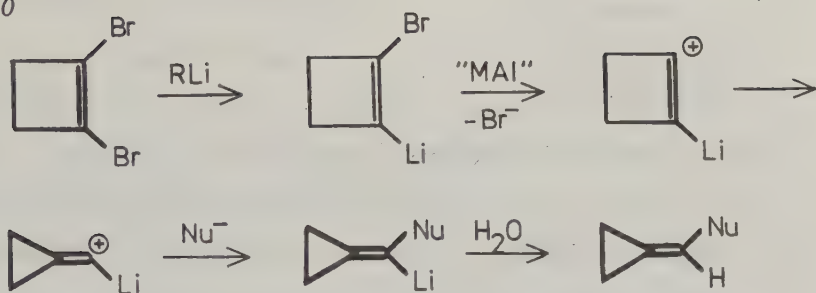
Schema 9 faßt den Mechanismus der nucleophilen Substitution an ^{12}C - 15 zusammen. Schlüssel - Schritt dieser Reaktion ist die durch die Metallierung in β - Position ermöglichte Dissoziation von Bromid aus 6 - ^{12}C - 109. Zu mindestens 90% muß man ein symmetrisches Cyclobutin ausschließen.

Das Konzept der "metal assisted ionisation" von Walborsky läßt sich auch auf die in Kapitel 7.2.2 durchgeführten Reaktionen von 14 mit metallorganischen Basen anwenden. Die mit dem Markierungs - Experiment an ^{12}C - 15 gewonnenen Erkenntnisse schließen Cyclobutin 4 im Zuge dieser Reaktion aus. Schema 10 stellt einen Mechanismus vor, der analog der Substitutions - Reaktion in Schema 9 eine durch Metallierung ermöglichte Bromid - Abspaltung der Lithiumbromid - Eliminierung zum Cyclobutin 4 vorzieht.

Schema 9 ● $\hat{=}$ ^{12}C



Schema 10



Die mechanistische Variante der "metal assisted ionisation" ist zwar wie schon erwähnt länger bekannt, doch fehlte bisher der experimentelle Nachweis. Walborsky gelang erstmals dieser Nachweis an zwei Beispielen, die die Variation der Chemie der Carbenoide aufzeigen⁹³⁾. Die hier vorgestellte nucleophile Substitution von Halogenid in 6-Halogenbicyclo[3.2.0]hept-6-enen liefert eine weitere experimentelle Grundlage für dieses Konzept.

8. Experimenteller Teil

8.1 Allgemeines

8.1.1 Physikalische Meßgeräte

^1H - NMR - Spektren:

^1H - NMR - Spektren wurden mit dem A 60, EM 360 der Firma Varian, dem WP 80 CW der Firma Bruker und dem FX 90 der Firma Jeol aufgenommen. Alle Spektren wurden mit Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard gemessen.

^{13}C - NMR - Spektren:

^{13}C - NMR - Spektren wurden mit dem XL 100 der Firma Varian dem WP 80 FT, WP 200 FT und WP 400 FT der Firma Bruker, sowie dem FX 90 der Firma Jeol aufgenommen. Die Spektren wurden mit TMS, CDCl_3 oder C_6D_6 als internem Standard bei 32°C gemessen.

IR - Spektren:

Die IR - Spektren wurden mit dem Modell 125 der Firma Perkin - Elmer und dem IR - IFS 45 der Firma Bruker aufgenommen.

Massenspektren:

Die Massenspektren wurden auf dem Spektrometer MS 902 der Firma AEI registriert. M^+ Molekülpeak, relative Intensitäten in % in Klammern.

8.1.2 Lösungsmittel und Arbeitsweise

Die Lösungsmittel wurden nach den Vorschriften von *Bunge*¹⁰⁰⁾ und *Weissberger*¹⁰¹⁾ absolutiert. Absolute Lösungsmittel wurden unter Reinstickstoff gehandhabt. Glaswaren und Apparaturen, in denen Bicyclobutane synthetisiert und umgesetzt wurden, wurden mit 2 N Ammoniak gespült und mit dem Bunsenbrenner im Stickstoffstrom ausgeheizt.

8.1.3 Herkunft der wichtigsten Chemikalien

n-Butyllithium (*n*BuLi) wurde von der Metallgesellschaft AG in 1.6 molarer Lösung in *n*-Hexan erworben. [¹²C]-Chloroform stammte von der Firma Merck. Weitere Chemikalien wurden, soweit nicht anders angegeben, von Janssen und der Fluka AG bezogen.

8.2 Synthese der Bicyclo[1.1.0]butane

8.2.1 2,2,4,4 - Tetramethylbicyclo[1.1.0]butan 22a

8.2.1.1 1,3 - Dichlor - 2,2,4,4 - tetramethylcyclobutan 25

Die Reduktion von **24**¹⁰²⁾ mit Tri-*n*-butylzinnhydrid erfolgte in Anlehnung an Literatur³⁰⁾:

Eine Lösung von 60.5 g (0.242 mol) **24** und 1.05 g (6.39 mmol) Azoisobuttersäurenitril (AIBN) in 380 ml Benzol wurden zum Sieden erhitzt. Zu dieser Lösung wurden innerhalb von zwei h 163 g (0.560 mol) Tri-*n*-butylzinnhydrid¹⁰³⁾ in 230 ml Benzol getropft. Danach wurde die Reaktionsmischung 16 h rückflußgekocht. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. lieferte die Destillation des Rückstandes über eine 8 - cm - Vigreuxkolonne 21.8 g (61%) eines *cis* - *trans* - Gemisches von 1,3 - Dichlor - 2,2,

4,4-tetramethylcyclobutan **25** mit einem Siedepunkt von 75 – 77°C/20 Torr als farblose Flüssigkeit, die beim Erkalten erstarrte.

^1H -NMR (CCl_4): δ = 1.18 (s; 6 H), 1.22 (s; 6 H), 3.81 (s; 2 H), 3.98 (s; 2 H).

Die ^1H -NMR-Daten stimmen mit den Literatur-Werten ³⁰⁾ überein.

8.2.1.2 2,2,4,4-Tetramethylbicyclo[1.1.0]butan **22a**

In einem 100-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Innenthermometer und Destillationsbrücke mit 10-cm-Vigreuxkolonne wurden 3.00 g Natrium (0.130 mol) in 50 ml Triglyme unter heftigem Rühren auf 125 – 130°C erhitzt. Bei einem Druck von 80 Torr wurden zu dieser Mischung 5.00 g (27.6 mmol) **25** in 15 ml Triglyme innerhalb von 20 min getropft. Dabei kondensierten in die auf –78°C gekühlte Vorlage 2.80 g (92%) 2,2,4,4-Tetramethylbicyclo[1.1.0]butan **22a** ein.

^1H -NMR (CCl_4): δ = 0.88 (s; 2 H), 1.03 (s; 6 H, *endo*-CH₃), 1.21(s; 6 H, *exo*-CH₃).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 21.63 (q; *endo*-CH₃), 25.02 (d; C-1, C-3), 27.35 (q; *exo*-CH₃), 51.70 (s; C-2, C-4).

Die ^1H -NMR-Daten stimmen mit den Literatur-Werten ³⁰⁾ überein.

8.2.2 2,2 - Dimethylbicyclo[1.1.0]butan 23a

8.2.2.1 3 - Ethoxy - 2,2 - dimethylcyclobutanon 26

In einem 2 - l - Dreihalskolben mit KPG - Rührer, Tropftrichter und Destillationsbrücke wurden 120 g Zinkspäne in 800 ml wasserfreiem Essigester vorgelegt. Bei einer Temp. von 62 - 65°C und einem Druck von 295 Torr wurden 222 g (0.966 mol) α - Bromisobuttersäure - bromid¹⁰⁴⁾ in 300 ml Essigester innerhalb von 15 min in des Reaktionsgemisch getropft. Hierbei sammelten sich ungefähr 500 ml einer tiefgelben Lösung von *Dimethylketen* in Essigester in der auf - 78°C gekühlten Vorlage. Zu dieser Lösung wurden bei - 78°C langsam 500 ml (5.22 mol) Ethylvinylether getropft. Man ließ die Mischung auf Raumtemp. auftauen und rührte bei dieser Temp. 80 h. Danach wurden das Lösungsmittel und der überschüssige Ethylvinylether im Vak. entfernt. Die Feindestillation des Rückstandes lieferte 71.7 g (52% bezogen auf α - Bromisobuttersäure - bromid) 3 - Ethoxy 2,2 - dimethylcyclobutanon 26 als farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 73°C/16 Torr.

¹H - NMR (CCl₄): δ = 1.13 (s; 6 H), 1.18 (t; 3 H), 2.98 (d; 1 H), 3.08 (d; 1 H), 3.48 (q; 2 H), 3.85 (t; 1 H).

Diese Daten stimmen mit den Literatur - Werten ¹⁰⁵⁾ überein.

8.2.2.2 2,2 - Dimethylbicyclo[1.1.0]butan 23a

Die Reaktion von 1 - Chlor - 2,2 - dimethyl - 3 - ethoxycyclobutan 132 ³⁸⁾ mit Natrium wurde analog Literatur ³⁸⁾ durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde statt Dioxan Triglyme verwendet. Man erhielt aus 3.00 g (18.5

mmol) **132** und 5.00 g (217.4 mmol) Natrium in 60 ml Triglyme bei einer Reaktionstemp. von 130°C 450 mg (30%) 2,2 - Dimethylbicyclo[1.1.0]butan **23a**, welches durch wiederholtes Umkondensieren bei Raumtemp. im Wasserstrahlvak. gereinigt wurde.

^1H - NMR (CCl_4): δ = 0.80 (s; 3 H, *endo*-CH₃), 1.05 (s; 3 H, *exo*-CH₃), 1.20 (m; 3 H, *endo*-4-H, 1-H, 3-H), 1.59 (m; 1 H, *exo*-4-H).

^{13}C - NMR (CDCl_3): δ = 8.13 (q; *endo*-CH₃), 14.29 (q; *exo*-CH₃), 23.89 (d; C-1, C-3), 29.86 (t; C-4), 47.27 (s; C-2).

Die NMR - Daten stimmen mit den Literatur - Werten ^{38,43} überein.

8.3 Funktionalisierung von **22a**

8.3.1 1 - Lithio - 2,2,4,4 - tetramethylbicyclo[1.1.0]butan **22b**

Zu einer Mischung von 1.21 g (10.2 mmol) **22a** und 1.50 ml (10.0 mmol) TMEDA wurden bei Raumtemp. 10.0 mmol nBuLi in Hexan getropft. Diese Mischung wurde 48 h bei Raumtemp. gerührt. Das in Hexan unlösliche Anion **22b** wurde abgefrittet und in Ether aufgenommen. Diese etherische Lösung wurde zur weiteren Funktionalisierung verwendet.

8.3.2 Hydrolyse von **22b** mit Deuteriumoxid

Eine Lösung von 10.2 mmol **22b** in Ether wurden bei -20°C langsam mit Deuteriumoxid (D_2O) versetzt. Nach dem Auftauen auf Raumtemp. wurde die Mischung zur Entfernung von TMEDA mit ammoniakalischer Kupfersulfat-Lösung und anschließend mit 2 N Natronlauge ausgeschüttelt. Nach Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat wurde der Ether bei 300 Torr und Raumtemp. entfernt. Der Rückstand wurde bei 12 Torr in eine Kühlfalle gezogen. Dort sammelten sich 850 mg (70%) $[1-D]-2,2,4,4\text{-Tetramethylbicyclo}[1.1.0]\text{butan } \mathbf{22c}$ mit 85% Deuterium in der 1-Position.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.88$ (s; 1.15 H), 1.05 (s; 6 H, *endo*- CH_3), 1.22 (s; 6 H, *exo*- CH_3).

8.3.3 1-Trimethylsilyl-2,2,4,4-tertamethylbicyclo[1.1.0]butan **22d**

Zu 13.0 mmol **22b** in Ether wurden bei Eiskühlung 1.65 ml (13.0 mmol) Trimethylchlorsilan in 5 ml Ether getropft. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde die Mischung drei h gerührt. Nach Hydrolyse, Ausschütteln mit ammoniakalischer Kupfersulfat-Lösung und Nachwaschen mit Wasser wurden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wurde im Wasserstrahlvak. entfernt. Die Hochvakuumdestillation des Rückstandes erbrachte bei $25^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr 1.30 g (55%) 1-Trimethylsilyl-2,2,4,4-tetramethylbicyclo[1.1.0]butan **22d** als farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.13$ (s; 9 H), 1.06 (s; 6 H, *endo*- CH_3), 1.23 (s; 6 H, *exo*- CH_3), 1.49 (s; 1 H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 1.15 (q), 20.32 (s; C-1), 22.35 (q; *endo*- CH_3), 27.84 (q; *exo*- CH_3), 35.20 (d; C-3), 50.52 (s; C-2, C-4).

MS(70 eV): m/e = 187 (M^+ , 18%), 167 (15), 113 (25), 73 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{Si}$: Ber. 182.14908 Gef. 182.150 (MS).

8.3.4 22b und p-Toluolsulfonsäurechlorid (TosCl)

Zu 3.00 mmol **22b** in Ether wurden bei 0°C 0.570 g (3.00 mmol) TosCl in 5 ml Ether getropft. Nachdem die Mischung drei h lang bei Raumtemperatur gerührt worden war, zog man alle flüchtigen Anteile im Hochvak. in eine Kühlfalle. Im ^1H -NMR-Spektrum des Destillats ließ sich nur Ether und TMEDA erkennen. Es waren keine Hinweise auf 1-Chlor-2,2,4,4-tetramethylbicyclo[1.1.0]butan **22e** zu erkennen.

8.3.5 22b und Dimethylsulfamoylchlorid

Zu 3.00 mmol **22b** in Ether wurden bei 0°C 0.322 ml (3.00 mmol) N,N-Dimethylsulfamoylchlorid in 5 ml Ether getropft. Die Mischung wurde drei Stunden bei Raumtemp. gerührt. Nach Hydrolyse und Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat wurde der Ether bei 300 Torr und Raumtemp. entfernt. Das ^1H -NMR-Spektrum des Rückstandes erbrachte keinen Hinweis auf **22e**.

8.3.6 22b und Tetrachlorkohlenstoff

8.3.6.1 Reaktion in Diethylether

Zu 2.00 ml (20.8 mmol) Tetrachlorkohlenstoff wurden bei 0°C langsam 15.0 mmol **22b** in Ether getropft. Nachdem die Mischung zwei h bei Raumtemp. gerührt worden war, wurden alle flüchtigen Anteile im Hochvak. in eine Kühlfalle gezogen. Es zeigten sich aber weder im ^1H -NMR - noch im ^{13}C -NMR - Spektrum des Destillats Anzeichen von **22e**.

8.3.6.2 Reaktion in Dimethylether

Bei -78°C wurden 2.00 ml (20.8 mmol) Tetrachlorkohlenstoff in 10 ml Dimethylether vorgelegt. Zu dieser Mischung tropfte man langsam 15.0 mmol **22b** in Dimethylether. Danach ließ man die Reaktionsmischung auf -20°C auftauen, wobei sich der Dimethylether zum größten Teil verflüchtigte. Nach Abziehen des restlichen Dimethylethers bei 300 Torr blieben nur Polymere zurück, die sich zum Teil in CDCl_3 lösten. Weder das ^1H -NMR - noch das ^{13}C -NMR - Spektrum dieser Lösung zeigten Hinweise auf **22e**.

8.4 Funktionalisierung von **23a**

8.4.1 Metallierung von **23a**

Die Metallierung von **23a** erfolgte analog 8.3.1. Das in Hexan unlösliche

1 - Lithio - 2,2 - dimethylbicyclo[1.1.0]butan **23b** wurde ebenfalls abgefrittet und in Ether aufgenommen.

8.4.2 **23b** und D₂O

Die Hydrolyse von **23b** erfolgte wie in 8.3.2 beschrieben. Die Ausbeute an [1 - D] - 2,2 - Dimethylbicyclo[1.1.0]butan **23c** betrug 75%.

¹H - NMR (CCl₄): δ = 0.81 (s; 3 H, *endo*-CH₃), 1.09 (s; 4 H, *exo*-CH₃, *endo*-4 - H), 1.21 (m; 1 H, 3 - H), 1.59 (m; 1 H, *exo*-4 - H).

8.4.3 1 - Chlor - 2,2 - dimethylbicyclo[1.1.0]butan **23e**

Zu 1.65 mmol **23b** in Ether wurden bei 0°C 0.853 g (4.47 mmol) TosCl in 5 ml Ether getropft. Nachdem diese Mischung eine h bei 0°C gerührt worden war, wurden alle flüchtigen Anteile im Hochvak. in eine Kühlfalle, die ein KOH - Plätzchen enthielt, gezogen. Das Destillat wurde nacheinander mit ammoniakalischer Kupfersulfat - Lösung und mit 2 N Natronlauge ausgeschüttelt. Nach Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat wurde der Ether bei Raumtemperatur und einem Druck von 300 Torr über eine 8 - cm - Vigreuxkolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde bei 10⁻³ Torr in eine Kühlfalle kondensiert. Dort sammelten sich 8.40 mg (4%) 1 - Chlor - 2,2 - dimethylbicyclo[1.1.0]butan **23e** als farblose Flüssigkeit.

¹H - NMR (CCl₄): δ = 0.88 (s; 3 H, *endo*-CH₃), 1.24 (s; 3 H, *exo*-

CH_3), 1.45 (dd; 1 H, 3-H, $J_1 = 3.0$ Hz, $J_2 = 1.0$ Hz), 1.68 (dd; 1 H, *endo*-4-H, $J_1 = 1.0$ Hz, $J_2 = 0.5$ Hz), 2.18 (dd; 1 H, *exo*-4-H, $J_1 = 3.0$ Hz, $J_2 = 1.0$ Hz).

MS(70 eV): $m/e = 118, 116$ (M^+ , 6%, 24%), 81 ($M^+ - \text{Cl}$, 24), 58 (100).

8.4.4 Isomerisierung von 23e

Versetzte man eine etherische Lösung von **23e** im NMR-Rohr mit wäßriger Kupfersulfat-Lösung oder Essigsäure, lagerte **23e** quantitativ um. Als einziges Produkt wurde 1-Chlor-1-(2-propenyl)-cyclopropan **27** beobachtet.

^1H -NMR (CCl_4): $\delta = 1.10$ (m; 2 H), 1.20 (m; 2 H), 1.85 (br. s; 3 H, $-\text{CH}_3$), 4.78 (m; 1 H), 4.95 (br. s; 1 H).

8.5 Elektrochemische Reduktion von 24

In einer in Literatur ⁵²⁾ beschriebenen Elektrolyse-Apparatur wurde eine 1 molare Lösung von **24** in Dimethylformamid (DMF) bei einer angelegten Spannung von 40 V elektrolysiert. Als Leitsalz wurde 0.1 mol Lithiumbromid zugegeben. Nach einer Elektrolysezeit von 16 h sammelte sich nur DMF in der angeschlossenen Kühlfalle. Änderung der Spannung (10 bis 60 V) und der Elektrolysezeit (zwei bis 40 h) hatten nicht die Bildung von 1,3-Dichlor-2,2,4,4-tetramethylbicyclo[1.1.0]butan **28** zur Folge.

8.6 Synthese und Isolierung von 23f

8.6.1 Dimethylallylchlorid und Dibromcarben

Zu 22.1 g (87.6 mmol) Bromoform, 27.5 g (0.263 mol) Dimethylallylchlorid, 200 mg (1.08 mmol) Benzyltrimethylammoniumchlorid (BTMACl) und 1 ml Ethanol in 30 ml Methylenchlorid wurden unter heftigem Rühren 60 ml 50proz. Natronlauge getropft. Nach 14stdg. heftigen Rühren bei Raumtemp. wurde die Mischung mit 500 ml Wasser versetzt. Nach Phasentrennung und Trocknen der Methylenchlorid-Phase über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Die Destillation des Rückstandes lieferte 17.8 g (73%) 1,1-Dibrom-2-(chlormethyl)-3,3-dimethylcyclopropan **29d** als farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 107–109°C/12 Torr.

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.29 (s; 3 H), 1.43 (s; 3 H), 1.70 (m_c ; 1 H), 3.55 (m_c ; 2 H).

8.6.2 1-Brom-2,2,-dimethylbicyclo[1.1.0]butan **23f**

Zu 5.00 g (18.1 mmol) **29d** in 10 ml Ether wurden bei –40°C langsam 20.2 mmol Methyllithium (MeLi) in Ether getropft. Nach 2.5 h bei –40 bis –20°C wurde alles Flüchtige in eine Kühlfalle, die ein KOH-Plätzchen enthielt, gezogen. Nach Abdestillieren des Ethers über eine Einbodenvigreux-Kolonne bei Normaldruck lieferte die Feindestillation des Rückstandes 1.10 g (38%) 1-Brom-2,2-dimethylbicyclo[1.1.0]butan **23f** als farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 75°C/120 Torr.

^1H -NMR (CCl_4): δ = 0.90 (s; 3 H, *endo*- CH_3), 1.24 (s; 3 H, *exo*- CH_3), 1.53 (dd; 1 H, 3-H, J_1 = 3.0 Hz, J_2 = 1.0 Hz), 1.71 (dd; 1 H, *endo*-4-H, J_1 = 1.0 Hz, J_2 = 0.5 Hz), 2.18 (dd; 1 H, *exo*-4-H, J_1 = 3.0 Hz, J_2 = 1.0 Hz).

Die ^1H -NMR-Daten stimmen mit den Literatur-Werten ⁵³⁾ überein.

^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 13.96 (q; *endo*- CH_3), 17.87 (d; C-3), 22.99 (q; *exo*- CH_3), 28.90 (s; C-1), 37.32 (t; C-4), 51.79 (s; C-2).

8.7 Synthese von 1-Brombicyclo[1.1.0]butan 21f

8.7.1 Allylchlorid und Dibromcarben

Zu 20.0 g (79.1 mmol) Bromoform, 18.1 g (0.237 mol) Allylchlorid, 200 mg BTMACl (1.08 mmol) und 1 ml Ethanol in 30 ml Methylenchlorid wurden unter heftigen Rühren 60 ml 50proz. Natronlauge getropft. Die Mischung wurde 15 h bei Raumtemp. heftig gerührt. Danach wurde die Mischung mit 500 ml Wasser verdünnt. Nach Trocknen der abgetrennten organischen Phase über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel und das überschüssige Allylchlorid im Vak. entfernt. Die Feindestillation des Rückstandes lieferte 15.7 g (60%) 1,1-Dibrom-2-(chlormethyl)-cyclopropan **29a** als farblose Flüssigkeit.

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.45 (m; 1 H), 1.95 (m; 2 H), 3.60 (m; 2 H).

8.7.2 Synthese von 21f

Zu 5.00 g (20.1 mmol) **29a** in 10 ml Ether wurden bei -78°C langsam 20.1 mmol MeLi in Ether getropft. Die Reaktionsmischung ließ man innerhalb von 4 h auf -40°C auftauen. Anschließend wurde alles Flüchtige in eine Kühlfalle, die ein KOH-Plätzchen enthielt, gezogen. Vom Destillat wurde der Ether über eine Einbodenvigreux-Kolonnen bei Normaldruck abdestilliert. Das ^1H -NMR-Spektrum des Rückstandes zeigte neben 1-Brombicyclo[1.1.0]butan **21f** etwas Ether und geringe olefinische Anteile, auf deren weitere Abtrennung verzichtet wurde. Das Rohprodukt enthielt laut ^1H -NMR-Integration 1.00 g (37%) **21f**.

Führte man die Reaktion nicht bei -78°C , sondern bei -40°C durch, so war der Olefin-Anteil erheblich höher und die Ausbeute an **21f** sank auf 18% ab.

^1H -NMR (CCl_4): δ = 1.08 (s; 2 H, *endo*-H), 1.83 (m; 1 H, 3-H),
2.00 (m; 2 H, *exo*-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 6.60 (d; C-3), 15.14 (s; C-1), 38.68 (t;
C-2, C-4).

8.8 Synthese von 34

8.8.1 2-Chlorbut-3-en und Dibromcarben

Zu 70.0 ml (698 mmol) 2-Chlorbut-3-en, 19.3 ml (215 mmol) Bromoform, 1 ml Ethanol und 500 mg (2.69 mmol) BTM ACl in 150 ml Methylenchlorid wurden 100 ml 50proz. Natronlauge getropft. Dieses Gemisch wurde 15 h bei 35°C stark gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung

mit 1.5 l Wasser versetzt. Die Methylenchlorid - Phase wurde nacheinander mit 2 N HCl und mit gesättigter NaCl - Lösung ausgeschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. und anschließender Destillation des Rückstandes erhielt man 19.8 g (35%) *1,1 - Dibrom - 2 - (1 - chlorethyl) - cyclopropan 29b* als farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 79 - 80°C/12 Torr.

^1H - NMR (CDCl_3): δ = 1.33 (m; 3 H), 1.75 (d; 3 H), 3.63 (m; 1 H).

^{13}C - NMR (CDCl_3): δ = 16.75 (q; - CH_3), 32.05 (d; C - 4 oder C - 2), 36.01 (s; C - 1), 37.92 (d; C - 2 oder C - 4), 46.04 (t; C - 3).

8.8.2 1 - Brom - exo - 2 - methylbicyclo[1.1.0]butan 34

Zu 3.00 g (11.4 mmol) **29b** in 10 ml Ether wurden bei -70°C innerhalb von 30 min 11.4 mmol MeLi in Ether getropft. Danach wurde 7 h bei -20°C gerührt. Nach Überkondensieren der flüchtigen Anteile im Vak. in eine Kühlfalle, die ein KOH - Plätzchen enthielt, wurde von diesen der Ether über eine Einbodenvigreux - Kolonne bei Normaldruck abdestilliert. Die Feindestillation ergab 540 mg (32%) *1 - Brom - exo - 2 - methylbicyclo[1.1.0]butan 34* als farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 50°C/80 Torr. Das so erhaltene **34** enthielt laut ^1H - NMR - Spektrum noch wenig olefinische Anteile, die durch weitere Destillation nicht abgetrennt werden konnten.

^1H - NMR (C_6D_6): δ = 0.93 (br. s; 1 H, *endo* - 4 - H), 1.03 (br. s; 4 H, *exo* - CH_3 , *endo* - 2 - H), 1.44 (dd; 1 H, 3 - H, J_1 = 3.0 Hz, J_2 = 0.5 Hz), 1.81 (dd; 1 H, *exo* - 4 - H, J_1 = 3.0 Hz, J_2 < 0.5 Hz).

^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 12.34 (d; C-3), 14.06 (q; *exo*- CH_3), 23.93 (s; C-1), 36.17 (t; C-4), 43.80 (d; C-2).

8.9 Isomerisierungen der 1-Brombicyclo[1.1.0]butane

8.9.1 21f und Säure

Eine Lösung von 1.00 g (7.52 mmol) **21f** in Ether wurde mit einer Spur Essigsäure versetzt. Nach Abdestillieren des Ethers bei 300 Torr lieferte die Feindestillation 950 mg (95%) 1-Bromcyclobuten **44** als farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 40°C/175 Torr.

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 2.53 (m; 2 H, 3-H₂), 2.83 (m; 2 H, 4-H₂), 6.05 (br. s; 1 H, 2-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 29.69 (t; C-3), 38.38 (t; C-4), 115.66 (s; C-1), 136.28 (d; C-2).

MS(70 eV): m/e = 134, 132 (M^+ , 16%, 16%), 86 (64), 84 (100), 53 ($\text{M}^+ - \text{Br}$, 50).

8.9.2 34 und Säure

Versetzte man 100 mg (0.680 mmol) **34** in 1 ml Ether mit einer Spur Essigsäure, erhielt man nach Abdestillieren des Ethers bei 300 Torr ein komplexes Produkt-Gemisch (^1H -NMR), dessen Komponenten ihre Identität noch nicht preisgaben.

8.9.3 23f und Säure

Zu 100 mg (0.620 mmol) **23f** in 1 ml Ether wurde eine Spur Essigsäure gegeben. Nach Abdestillieren des Ethers bei 300 Torr blieben 960 mg (96%) *1 - Brom - 1 - (2 - propenyl) - cyclopropan 33* zurück.

^1H -NMR (CCl_4): δ = 1.00 (m; 2 H), 1.18 (m; 2 H), 1.93 (s; 3 H, - CH_3), 4.75 (m; 1 H), 5.00 (br. s; 1 H).

Diese Daten stimmen mit den Literatur - Werten ⁵³⁾ überein.

8.10 1 - Brombicyclo[1.1.0]butane und starke Basen

8.10.1 4 - Methylpenta - 1,2,3 - trien 11c und LDA

Zu einer Lösung von 500 mg (6.24 mmol) **11c** ⁵⁹⁾ in 5 ml Ether wurden bei -40°C 20 mmol LDA in Ether getropft. Danach ließ man die Mischung eine h bei -30°C rühren. Nach Hydrolyse und Ausschütteln mit 2 N HCl wurde die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Danach wurde der Hauptteil des Ethers bei Normaldruck abdestilliert. Die Kurzwegdestillation des Rückstandes lieferte bei 25°C (Bad)/12 Torr 370 mg (74%) *4 - Methylpent - 3 - enin 45d* neben Ether und Butylbromid, welches bei der Darstellung von **11c** entstand.

IR(Film): 3314, 1465, 1457 cm^{-1} .

^1H -NMR (CCl_4): δ = 1.80 (s; 3 H), 1.90 (s; 3 H), 2.78 (m; 1 H, 1 - H), 5.15 (m; 1 H, 3 - H).

Die ^1H -NMR - Daten stimmen mit den Literatur - Werten ¹⁰⁵⁾ überein.

^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 20.8 (q), 24.5 (q), 80.0 (d; C-1), 81.9 (s; C-2) 105.4 (d; C-3), 149.6 (s; C-4).

MS(70 eV): m/e = 80 (M^+ , 50%), 57 (100), 41 (60).

8.10.2 23f und LDA

Zu 830 mg (5.05 mmol) **23f** in 5 ml Ether wurden bei -30°C 5.05 mmol LDA in 5 ml Ether getropft. Das ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigte nach einer Reaktionszeit von 15 min neben den Signalen von Ether und Diisopropylamin die Resonanzen von **11c**. Nach der Zugabe von weiteren 20.0 mmol LDA in 15 ml Ether ließ man die Mischung 3 h bei -30°C rühren. Nach Hydrolyse und Ausschütteln mit 2 N HCl wurde die Ether-Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wurde weitgehend bei Normaldruck destillativ entfernt. Die Kurzwegdestillation des Rückstandes lieferte bei 25°C (Bad)/12 Torr neben Ether 260 mg (65%) **45d**. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Werten aus Kapitel 8.10.1 überein.

8.10.3 34 und LDA

Die Reaktion von **34** in Ether mit LDA bei -30°C wurde analog Kapitel 8.10.2 durchgeführt. Nach der Zugabe von 3.70 mmol LDA zu 540 mg (3.70 mmol) **34** in 2 ml Ether konnte man im ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches *Penta-1,2,3-trien* **11b** nicht zweifelsfrei erkennen. Die Addition von weiteren 14.8 mmol LDA und die übliche Aufarbeitung (siehe Kapitel 8.10.2) lieferte neben Ether 80.0 mg (33%) eines 6:1-Gemisches

von *cis*- und *trans*-*Pent*-3-*enin* **45b** und **45c**.

45b:

^1H -NMR (CCl_4): δ = 1.83 (m; 3 H, C-5), 2.93 (m; 1 H, 1-H), 5.44 (m; 1 H), 6.02 (m; 1 H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 15.59 (q; C-5), 81.60 (s; C-2), 82.10*, 109.20 (d; C-3), 140.40 (d; C-4).

45c:

^1H -NMR (CCl_4): δ = 2.58 (m; 3 H, $-\text{CH}_3$), 3.43*, 5.42 (m; 1 H), 6.17 (m; 1 H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 18.50 (q; C-5), 75.80*, 82.50*, 109.90 (d; C-3), 141.40 (d; C-4).

* Signale vom Lösungsmittel verdeckt.

Die NMR-Daten stimmen mit den Literatur-Werten ⁶⁰⁾ überein.

8.10.4 21f und LDA

Zu 1.00 g (7.52 mmol) **21f** in 5 ml Ether wurden bei -30°C 7.52 mmol LDA in Ether getropft. Das ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigte nach einer Reaktionszeit von einer h die Resonanzen von *Buta*-1,2,3-*trien* **11a**. Nach der Zugabe von weiteren 15.0 mmol LDA in Ether bei -30°C wurde die Mischung drei h lang gerührt. Danach wurden alle flüchtigen Anteile im Hochvak. entfernt. Der feste Rückstand wurde mit etwas Ether aufgenommen und bei -40°C hydrolysiert. Während das Gemisch auf Raumtemp. auftaute, kondensierten neben Ether und Diisopropylamin 78.0 mg (20%) *But*-3-*enin* **45a** in eine angeschlossene Kühlfalle

ein.

11a:

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 5.25 (m).

45a:

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 3.00 (br. s; 1 H, 1-H), 5.70 (m_c ; 3 H, 3-H, 4-H₂).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 77.82 (d; C-1), 82.8 (s; C-2)*, 116.34 (d; C-3), 128.83 (t; C-4).

* Signal nicht sichtbar

Die spektroskopischen Daten von **11a**⁶¹⁾ und **45a**⁶²⁾ stimmen mit den Literatur - Werten überein.

8.10.5 Abfangversuche mit 2,5 - DMF und Thiophenolat

Die Reaktionen von **21f** und **23f** mit LDA in Gegenwart von 2,5 - DMF oder Lithiumthiophenolat wurden nach folgender Arbeitsvorschrift durchgeführt:

5.00 mmol des Brombicyclo[1.1.0]butans wurden zusammen mit 20.0 mmol Abfänger in Ether bei -78°C vorgelegt. Zu dieser Mischung tropfte man langsam 5.00 mmol LDA in Ether. Nach einer Reaktionszeit von drei h wurde wäßrig aufgearbeitet. Nach Ausschütteln der Mischung mit 2 N NaOH und 2 N HCl wurde die Ether - Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Ethers bei 300 Torr lieferten die ^1H -NMR - und ^{13}C -NMR - Spektren der Produkte keinen Hinweis auf Verbindungen mit Bicyclo[1.1.0]butan - Einheit.

8.11 Markierungsexperimente an 23f

8.11.1 $[^{12}\text{C}]$ - Bromoform

Zu 10.0 ml (0.124 mol) $[^{12}\text{C}]$ - Chloroform wurden bei 60°C innerhalb von einer h 34.7 g (0.130 mol) wasserfreies Aluminiumbromid mit Hilfe eines Dosiertrichters gegeben. Danach wurde die Temp. auf 80°C gesteigert. Nach dreistündigem Rühren wurde die Mischung auf Eis gegossen und ausgeethert. Nach Trocknen der Ether-Phase über Magnesiumsulfat und abdestillieren des Ethers bei Normaldruck lieferte die Feindestillation 22.1 g (71%) $[^{12}\text{C}]$ - Bromoform als farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 42°C/12 Torr.

8.11.2 Synthese von ^{12}C - 29d

Die Addition von $[^{12}\text{C}]$ - Dibromcarben an Dimethylallylchlorid wurde wie in Kapitel 8.6.1 beschrieben durchgeführt:

Aus 22.1 g (87.6 mmol) $[^{12}\text{C}]$ - Bromoform und 27.5 g (0.263 mol) Dimethylallylchlorid wurden 17.4 g (72%) $[1 - ^{12}\text{C}]$ - 1,1 - Dibrom - 2 - (chlor-methyl) - 3,3 - dimethylcyclopropan ^{12}C - 29d erhalten.

Die ^1H - NMR - spektroskopischen Daten von ^{12}C - 29d stimmen mit den Werten von 29d überein.

8.11.3 ^{12}C - 29d und MeLi

Die Umsetzung von ^{12}C - 29d mit MeLi in Ether wurde analog Kapitel 8.6.2 durchgeführt:

Die Reaktion von 5.00 g (18.1 mmol) ^{12}C - 29d mit 20.2 mmol MeLi in Ether bei -40°C erbrachte 1.00 g (34%) $[1 - ^{12}\text{C}] - 1 - \text{Brom} - 2,2, \text{dimethylbicyclo}[1.1.0]\text{butan}$ ^{12}C - 23f als farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von $75^{\circ}\text{C}/120$ Torr.

^1H - NMR (C_6D_6): vgl. 23f.

^{13}C - NMR (C_6D_6): vgl. 23f: es fehlt das Signal bei $\delta = 28.90$ (s; C - 1).

8.11.4 ^{12}C - 23f und LDA

Zu 25.0 mmol LDA in 25.0 ml Ether wurden bei -20°C 1.00 g (6.21 mmol) ^{12}C - 23f in 10 ml Ether getropft. Nach 2 h bei -20 bis -10°C wurde die Mischung wässrig aufgearbeitet und mit 2 N HCl ausgeschüttelt. Nach Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat wurden ^{12}C - 45d und Ether im Wasserstrahlvak. bei Raumtemp. in eine Kühlfalle gezogen. Nach Abdestillieren des Ethers über eine Einbodenvigreux - Kolonne blieb eine 1:3 - Mischung von $3 - [^{12}\text{C}] - 4 - \text{Methylpent} - 3 - \text{enin}$ ^{12}C - 45d und Ether zurück. Auf eine weitere Abtrennung des Ethers wurde verzichtet. Die Ausbeute an $3 - ^{12}\text{C} - 45d$ betrug 180 mg (36%).

^1H - NMR (CDCl_3): vgl. 45d.

^{13}C - NMR (C_6D_6):

Aufnahme - Bedingungen: inverse gated Pulssequenz mit einem Pulswinkel von 30° und einem Pulsdelay von 120 Sekunden. Die Werte in Klammern sind die durch Maschinen - Integration ermittelten Integrale.

δ = 20.83 (q; 0.975), 24.51 (q; 0.968), 80.02 (d; C - 1, 1.171),
82.00 (s; C - 2, 0.717), 149.80 (s; C - 4, 0.780).

Das Signal bei δ = 105.35 (C - 3) fehlt vollständig.

8.11.5 32 und LDA

Zu einer Lösung von 500 mg (3.12 mmol) 3 - Brom - 4 - methylpenta - 1,3 - dien **32**¹⁸⁾ in 3 ml Ether wurden bei -20°C 4.00 mmol LDA in Ether getropft. Nach einer Reaktionszeit von zwei h wurde der Ansatz wäßrig aufgearbeitet und mit 2 N HCl ausgeschüttelt. Nach Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat wurde der Ether bei 300 Torr entfernt. Es blieben 470 mg (94%) Ausgangsmaterial **32** zurück.

8.12 Markierungs - Experimente an ^{12}C - 20

8.12.1 [7 - ^{12}C] - 2,7,7 - Tribrombicyclo[4.1.0]heptan ^{12}C - 53

Zu 22.7 g (90.0 mmol) [^{12}C] - Bromoform, 43.5 g (270 mmol) 3 - Bromcyclohexen ¹⁰⁶⁾, 200 mg (1.08 mmol) BTMCl und 1 ml Ethanol in 30 ml Methylenchlorid wurden 30 ml 50proz. Natronlauge getropft. Die Mischung wurde 16 h bei Raumtemp. heftig gerührt. Nach wäßriger Aufarbeitung wurde die Methylenchlorid - Phase über Magnesiumsulfat getrocknet,

anschließend wurde das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Die Feindestillation des Rückstandes lieferte 15.5 g (52%) $[7-^{12}\text{C}]$ -2,7,7-Tribrombicyclo[4.1.0]heptan ^{12}C -53 als farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 105 - 109°C/10⁻³ Torr.

^1H -NMR (CCl_4): δ = 1.25 - 2.50 (m; 8 H), 4.20 (dt; 1 H, J_1 = 6.0 Hz, J_2 = 2.0 Hz).

8.12.2 $[1-^{12}\text{C}]$ -1-Bromheptavalan ^{12}C -20

Zu 15.5 g (46.5 mmol) ^{12}C -53 in 10 ml Ether wurden bei -78°C langsam 46.5 mmol MeLi in Ether getropft. Es wurde innerhalb von zwei h auf -10°C erwärmt. Nach wäßriger Aufarbeitung, Phasentrennung und Trocknen der Ether-Phase über Magnesiumsulfat wurde der Ether im Vak. entfernt. Die Feindestillation über eine Mikrospaltrohrkolonne lieferte 3.37 g (42%) $[1-^{12}\text{C}]$ -1-Bromtricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan ^{12}C -20 als farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 55 - 58°C/12 Torr.

^1H -NMR (C_6D_6): δ = 1.31 (br. s; 6 H), 1.91 (m; 1 H, 7-H), 2.78 (m; 2 H, 2-H, 6-H).

^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 13.87 (d; C-7), 19.66 (t; C-3, C-5), 20.32 (t; C-4), 47.55 (d; C-2, C-6).

Das Signal bei δ = 23.10 fehlt vollständig.

Die NMR-Daten stimmen mit den Literatur-Werten ¹⁹⁾ überein.

8.12.3 Reaktion von ^{12}C -**20** mit LDA und Thiophenolat

Zu 33.2 mmol Lithiumthiophenolat und 19.0 mmol LDA in 30 ml THF wurden bei -40°C innerhalb von 10 min 800 mg (4.62 mmol) ^{12}C -**20** in 5 ml THF getropft. Nach zweistündigen Rühren bei -40°C wurde bei -20°C mit wäßriger Natronlauge aufgearbeitet. Die organische Phase wurde dreimal mit 2 N NaOH ausgeschüttelt. Die gesammelten wäßrigen Phasen wurden mit etwas Ether nachgewaschen. Nach Trocknen der vereinigten Ether-Phasen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel im Vak. abgezogen. Die Kurzwegdestillation im Hochvak. lieferte 746 mg (80%) [^{12}C]-Thiophenyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan ^{12}C -**54** als farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 80°C (Bad)/ 10^{-3} Torr.

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.33 (m; 6 H), 1.69 (t; 1 H, 7-H), 2.45 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 6.75 – 7.50 (m; 5 H, Aromat).

^{13}C -NMR (CDCl_3):

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von ^{12}C -**54** wurde mit inverse gated Pulssequenz, einem Pulswinkel von 30° und einem Pulsdelay von 120 Sekunden aufgenommen. Tabelle 4 gibt die durch graphische Auswertung ermittelten Integrale der ^{13}C -Resonanzen und die, unter Berücksichtigung des Rest- ^{13}C -Gehalts des eingesetzten [^{12}C]-Chloroforms, berechnete, Verteilung der ^{12}C -Markierung wieder.

Tabelle 4: a) gemessene Integrale relativ zu C-2 und C-6 (100) mit einem Fehler von max. 1 %.

b) berechnete Verteilung der Markierung unter Berücksichtigung eines Rest- ^{13}C -Gehalts von 5 % (Fehler 1%).

	δ	a)	b)
C-1	16.65	50.5	55.0
C-7	13.89	57.1	45.0
C-2, C-6	50.02	200.0	0.0
C-3, C-5	20.82	200.0	0.0
C-4	20.21	100.0	0.0
C _{ipso}	140.1	100.0	0.0
C ₀	128.6	130.0*	0.0
C _m	125.9	200.0	0.0
C _p	124.9	100.0	0.0

* Durch Verunreinigung vergrößertes Signal.

Berichtigung der ^{12}C -Verteilung unter Einbeziehen des ^{12}C - ^{13}C -Isotopen-Effekts:

Tritt ^{12}C -6b zu 100% als freie Zwischenstufe auf, gilt ohne Berücksichtigung des Isotopen-Effekts für die Verteilung der ^{12}C -Markierung:

$$\frac{M1}{M7} = \frac{50.0}{50.0} \quad (1)$$

mit M1 = % Markierung an C-1 und

M7 = % Markierung an C-7.

Bei einem Isotopen - Effekt von 5% gilt:

$$\frac{M1}{M7} = \frac{1.05}{1.00} \quad (2)$$

aus (1) und (2) folgt:

$$\frac{M1}{M7} = \frac{51.3}{48.7} = \frac{1.05}{1.00} \quad (3)$$

Aus (3) ist ersichtlich, daß an C - 1 durch den kinetischen Isotopen - Effekt 1.3% der ^{12}C - Markierung zusätzlich vorhanden ist. Daraus folgt für die Verteilung der ^{12}C - Markierung, die man ohne einen Isotopen - Effekt beobachtet hätte:

$$M1 = 55.0 - 1.3 = 53.7$$

$$M7 = 45.0 + 1.3 = 46.3$$

8.13 1 - Bromoctavalan 61

8.13.1 2,8,8 - Tribrombicyclo[5.1.0]octan 62

Zu einer Lösung von 191 g (1.10 mol) 3 - Bromcyclohepten ¹⁰⁷⁾, 196 ml (2.20 mol) Bromoform, 2.00 g (10.8 mmol) BTMACl und 1 ml Ethanol in 440 ml Methylenchlorid wurden unter Rühren 800 ml 50proz. Natronlauge getropft. Die Mischung wurde 17 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde das dunkelbraune Reaktionsgut mit etwa 1.5 l Wasser verdünnt. Nach Abtrennen der Methylenchlorid - Phase und Nachwaschen mit Wasser wurde die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei 12 Torr lieferte die Feindestillation 176 g (50%) 2,8,8 - Tribrombicyclo[5.1.0]octan 62 mit einem Siedepunkt von 119

- 120°C/10⁻⁵ Torr als farblosen Feststoff.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.87 - 2.60 (m; 10 H), 3.63 (dt; 1 H, J_1 = 10.0 Hz, J_2 = 3.0 Hz).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 26.33 (t; C-4*), 28.57 (t; C-5*), 30.11 (t; C-6*), 36.32 (d; C-7), 37.08 (s; C-8), 40.47 (t; C-7), 41.41 (d; C-1), 51.16 (d; C-2).

* Zuordnung unsicher.

MS(70 eV): 350, 348, 346, 344 (M^+ , 1%, 3%, 3%, 1%), 269, 267, 265 (M^+ - Br, 3, 7, 3), 187, 185 (M^+ - 2Br, 10, 10), 105 (M^+ - 3Br, 100).

8.13.2 1 - Bromoctavalan 61

Zu 28.0 g (83.6 mmol) **62** in 70 ml Ether wurden bei -20°C 83.6 mmol MeLi in Ether getropft. Nach dem Auftauen auf 0°C wurde die Mischung mit 2 N NaOH hydrolysiert. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Ethers bei 12 Torr lieferte die Feindestillation 7.32 g (58%) 1 - Bromtricyclo[5.1.0.0^{2,8}]octan **61** als farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 30°C (Bad)/10⁻³ Torr.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.34 (m_c; 4 H), 1.55 (t; 1 H, 8-H, J = 5.0 Hz), 1.78 (m_c; 4 H), 3.26 (m; 2 H, 2-H, 7-H).

¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 20.54 (d; C-8), 26.41 (t; C-4, C-5*), 27.71 (s; C-1), 30.89 (t; C-3, C-6*), 61.36 (d; C-2, C-7).

* Zuordnung unsicher.

8.14 1 – Bromnonavalan 63

8.14.1 2,9,9 – Tribrombicyclo[6.1.0]nonan 64

Die Addition von Dibromcarben an 3 – Bromcycloocten ¹⁰⁸⁾ erfolgte analog Kapitel 8.13.1. Aus 58.3 g (0.305 mol) 3 – Bromcycloocten, 53.9 ml (0.610 mol) Bromoform, 1.30 g BTMACl (7.00 mmol), 1 ml Ethanol und 220 ml 50proz. Natronlauge erhielt man 38.6 g (36%) 2,9,9 – Tribrombicyclo[6.1.0]nonan 64 als farblosen Feststoff mit einem Siedepunkt von 120 – 125°C/10⁻⁵ Torr.

IR(Film): 2935, 2855, 1458, 1184, 1158, 1142, 1062 cm⁻¹.

¹H – NMR (CDCl₃): δ = 1.00 – 2.50 (m; 12 H), 3.76 (dt; 1 H, 2 – H, J₁ = 11.0 Hz, J₂ = 4.0 Hz).

¹³C – NMR (CDCl₃): δ = 25.47 (t;*), 26.23 (t;*), 27.08 (t;*), 34.80 (s; C – 9), 37.20 (d; C – 8), 39.59 (d; C – 1), 40.65 (t; C – 3), 52.92 (d; C – 2).

* Zuordnung unsicher.

MS(70 eV): m/e = 364, 362, 360, 358 (M⁺, 1%, 3%, 3%, 1%), 283, 281, 279 (M⁺ – Br, 3, 7, 3), 201, 199 (M⁺ – 2Br, 10, 10), 119 (M⁺ – 3Br, 100).

C₉H₁₃Br₃: Ber. 361.8528 Gef. 361.8505 (MS).

8.14.2 1 – Bromnonavalan 63

Zu 5.00 g (13.8 mmol) 64 in 15 ml Ether wurden bei – 30°C 13.8 mmol MeLi in Ether getropft. Nachdem die Reaktionsmischung bei – 20°C zwei h gerührt worden war, wurden alle flüchtigen Anteile im Hochvak. in eine

Kühlfalle, die ein KOH-Plättchen enthielt, gezogen. Nach Entfernen des Ethers aus dem Destillat bei 300 Torr lieferte die Feindestillation 430 mg (16%) 1-Bromtricyclo[6.1.0.0^{2,9}]nonan **63** mit einem Siedepunkt von 30°C (Bad)/10⁻³ Torr.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.00 - 2.50 (m; 11 H), 5.15 (m; 1 H, 9-H).

¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 25.69 (t;*), 27.63 (t;*), 28.31 (t;*), 29.29 (s; C-1), 56.85 (d; C-9), 92.47 (d; C-2, C-8).

* Zuordnung nicht sicher.

8.15 Versuche zu 1-Bromdecavalan 70

8.15.1 3-Bromcyclononen 66

Eine Mischung aus 25.0 g (0.200 mol) 1,2-Cyclononadien **67** ¹⁰⁹, 5.00 g Quecksilber(II)sulfat und 86.0 ml (0.500 mol) konzentrierte HBr wurden 17 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurden zu dieser Lösung 50 ml Wasser und 50 ml Ether gegeben. Nach Phasentrennung und Trocknen der Etherphase über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel bei 12 Torr entfernt. Die Feindestillation brachte 18.4 g (45%) 3-Bromcyclononen **66** als farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 100 - 103°C/12 Torr.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.00 - 2.28 (m; 12 H), 4.97 (m; 1 H, 3-H), 5.57 (m; 2 H, 1-H, 2-H).

8.15.2 2,10,10 - Tribrombicyclo[7.1.0]decan 65

Durchführung analog 8.13.1:

Aus 21.7 g (0.111 mol) **66**, 19.6 ml (0.220 mol) Bromoform, 0.30 g BTMACl (1.62 mmol) BTMACl und 40 ml 50proz. Natronlauge erhielt man 12.8 g (31%) 2,10,10 - Tribrombicyclo[7.1.0]decan **65** als leicht gelblichen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 43 - 44°C. Die Reinigung erfolgte durch Chromatographie über eine Kieselgel - Säule, wobei mit n - Pentan eluiert wurde.

IR(Film): 2932, 2855, 1465, 1446 cm⁻¹.

¹H - NMR (CDCl₃): δ = 0.50 - 2.60 (m; 14 H), 3.92 (m_C; 1 H, 2 - H).

¹³C - NMR (CDCl₃): δ = 23.90 (t;*), 24.17 (t;*), 24.35 (t;*), 24.84 (t;*), 25.78 (t;*), 34.86 (s; C - 10), 39.10 (t; C - 3), 39.71 (d; C - 9), 41.01 (d; C - 1), 53.13 (d; C - 2).

* Zuordnung unsicher

MS(70 eV): m/e = 378, 376, 374, 372 (M⁺, 3%, 7%, 7%, 3%), 297, 295, 293(M⁺ - Br, 10, 20, 10), 215, 213 (M⁺ - 2Br, 36, 36), 133 (M⁺ - 3Br, 100).

C₁₀H₅Br₃: Ber. 373.8704 Gef. 373.868 (MS).

8.15.3 65 und Methyllithium

Durchführung analog 8.14.2:

Aus 5.00 g (13.3 mmol) **65** in 10 ml Ether und 13.3 mmol MeLi in Ether erhielt man 1.17 g (41%) 2 - Bromcyclodeca - 1,3 - dien **68** mit einem Siedepunkt von 50°C (Bad)/10⁻³ Torr.

IR(Film): 2927, 2854, 1598, 1458, 1441, 1348, 1204, 1119, 1066, 969 cm^{-1} .

^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.90 - 2.30$ (m; 12 H), 5.70 (m_c ; 3 H).

^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 23.56$ (t;*), 26.78 (t;*), 26.96 (t;*), 27.20 (t;*), 28.35 (t;*), 33.83 (t;*), 120.37 (s; C-2), 129.21 (d;*), 131.29 (d;*), 138.72 (d;*).

* Zuordnung unsicher

MS(70 eV): $m/e = 216, 214$ (M^+ , 7%, 7%), 135 ($M^+ - \text{Br}$, 53), 93 (83), 91 (67), 79 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Br}$: Ber. 216.0337 Gef. 216.032 (MS).

8.16 Reaktionen von 1 - Bromoctavalan 61

8.16.1 61 und Säure

Versetzte man eine Lösung von **61** in Ether mit Säurespuren, isomerisierte **61** vollständig zu 1 - *Brombicyclo*[5.1.0]*oct* - 2 - *en* **79**.

^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.41$ (t; 2 H, 8-H₂), 1.25 - 2.00 (m; 5 H), 2.40 (m_c ; 1 H), 5.25 (m_c ; 1 H), 5.85 (m_c ; 1 H).

^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 22.47$ (t;*), 23.66 (t;*), 26.81 (t;*), 27.29 (d; C-7), 28.77 (t; C-4), 33.23 (s; C-1), 130.39 (d;*), 131,39 (d;*).

* Zuordnung unsicher.

8.16.2 Thermolyse von 61

Destillierte man 500 mg (2.67 mmol) **61** im Vak. durch ein 380°C heißes mit Glaskügelchen gefülltes Glasrohr, fing man in der gekühlten Vorlage ein komplexes Produkt-Gemisch auf. Durch mehrmalige Destillation dieses Gemisches über eine Mikrosplattrohrkolonne konnte man 7-*Brombicyclo[4.2.0]oct-7-en* **82** in einer Fraktion mit einem Siedepunkt von 77.5°C/12 Torr anreichern.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.10 (m; 2 H), 6.20 (s; 1 H), restliche Signale durch andere Verbindungen verdeckt.

Diese Daten sind mit den Literatur-Werten ¹¹⁰⁾ für 7-*Chlorbicyclo[4.2.0]oct-7-en* vergleichbar.

8.16.3 Octaval-1(8)-en und 2,5-Dimethylfuran (2,5-DMF)

a) Zu einer Lösung von 6.90 mmol LDA und 2.64 g (27.4 mmol) 2,5-DMF in 55 ml Ether wurden bei -20°C 850 mg (4.60 mmol) **61** gegeben. Nachdem man die Reaktionsmischung drei h lang bei -20°C rühren ließ, wurde mit Wasser versetzt. Nach Phasentrennung und Waschen der wäßrigen Phase mit etwas Ether wurden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen von Ether und 2,5-DMF bei 12 Torr lieferte die Kurzwegdestillation des Rückstandes 100 mg (11%) 1,10-Dimethyl-13-oxapentacyclo[8.2.0^{2,8}.0^{2,9}.0^{3,9}]tridec-11-en **83** als ölige Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 40°C (Bad)/10⁻³ Torr.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.28 - 1.72 (m; 6 H), 1.55 (s; 6 H, -CH₃),

1.97 (m; 2 H), 3.75 (m; 1 H, 8-H), 4.80 (m; 1 H, 3-H),
5.65 (s; 2 H, 11-H, 12-H).

^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 19.29 (q; $-\text{CH}_3$), 27.05 (t), 27.29 (t), 31.59
(t), 31.86 (t), 37.01 (s; C-2, C-9), 68.06 (d; C-8), 77.75 (d;
C-3), 89.81 (s; C-1, C-10), 135.94 (d; C-11, C-12).

MS(20 eV): m/e = 202 (M^+ , 31%), 187 (17), 159 (100), 144 (10), 131
(21).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$: Ber. 202.13576 Gef. 202.135 (MS).

b) Die Generierung und die Abfangreaktion von Octaval-1(8)-en wurde
auch bei 0°C durchgeführt. Als einziges Produkt wurde wiederum **83**
gebildet. Auf das Propellan **84** gab es keinen Hinweis.

8.16.4 Octaval-1(8)-en und Anthracen

Zu einer Mischung von 2.50 mmol LDA und 520 mg (2.90 mmol) Anthra-
cen in 10 ml THF wurden bei -78°C 270 mg (1.45 mmol) **61** gegeben.
Man ließ den Ansatz innerhalb von drei h auf 0°C auftauen und versetzte
anschließend mit 10 ml Wasser und 10 ml Ether. Nach Phasentrennung
wurde die wäßrige Phase dreimal mit etwas Ether nachgewaschen. Die
vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet.
Nach Abrotieren des Ethers zeigte das ^1H -NMR-Spektrum des Rohpro-
dukts neben den Signalen des Anthracens auch die Resonanzen von 9,10-
Dihydro-9,10-(1',8'-tricyclo[5.1.0.0^{2,8}]octano)anthracen **85**. Bei der an-
schließenden Kugelrohr-Destillation bei $70^\circ\text{C}/10^{-6}$ Torr zerfiel **85** in nicht
identifizierte Produkte.

^1H -NMR (C_6D_6): δ = 2.35 (m; 2 H, 12-H, 17-H), 4.51 (s; 2 H, 9-H, 10-H).

Die restlichen Signale sind von Anthracen und Polymeren verdeckt.

8.16.5 1-Trimethylsilyloctavalan 88

Bei -78°C wurden zu 7.28 g (38.9 mmol) **61** in 20 ml Ether 38.9 mmol nBuLi in 20 ml Ether innerhalb von 10 min getropft. Danach gab man zu der Reaktionsmischung bei dieser Temp. 4.22 g (38.9 mmol) Trimethyl-chlorsilan in 5 ml Ether. Man ließ die Mischung innerhalb von zwei h auf 0°C auftauen. Nach der Zugabe von Wasser wurden die Phasen getrennt und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Ethers im Vak. brachte die Feindestillation des Rückstandes 4.77 g (68%) *1-Trimethylsilyltricyclo[5.1.0.0^{2,8}]octan* **88** mit einem Siedepunkt von $72 - 73^\circ\text{C}/12$ Torr als farblose Flüssigkeit.

^1H -NMR (CCl_4): δ = 0.08 (s; 9 H), 1.45 (m; 5 H), 1.83 (m; 4 H), 2.55 (m; 2 H, 2-H, 7-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = -2.02 (q), 9.49 (s; C-1), 18.97 (d; C-8), 27.21 (t), 32.11 (t), 53.16 (d; C-2, C-7).

MS(20 eV): m/e = 180 (M^+ , <1%), 165 (<1), 137 (<1), 106 (<1), 91 (<1), 79 (<1), 73 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{Si}$: Ber. 180.13343 Gef. 180.133 (MS).

8.16.6 Versuchte Metallierung von 88

a) mit nBuLi/TMEDA:

1.00 g (5.00 mmol) **88**, 5.55 mmol nBuLi und 5.55 mmol TMEDA in 10 ml Ether wurden 5 d bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde die Mischung auf 0°C abgekühlt und es wurden 1.31 g (5.55 mmol) p-Toluolsulfonsäurebromid (TosBr) in 5 ml Ether zugetropft. Nach zweistdg. Rühren wurde die Mischung mit Wasser versetzt. Die Ether-Phase wurde mit Kupfersulfat-Lösung ausgeschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Ethers blieben 800 mg (80%) unverändertes Ausgangsmaterial **88** zurück.

b) mit nBuLi/tBuOK:

Es wurden analog a) 5.00 mmol **88**, 5.00 mmol nBuLi und 5.00 mmol tBuOK in 10 ml Ether 5 d bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktion mit 1.18 g (5.00 mmol) TosBr bei 0°C und anschließende wäßrige Aufarbeitung lieferten 750 mg (83%) unverändertes Ausgangsmaterial **88**.

8.16.7 Octavalan 12

Zu 2.00 g (10.7 mmol) **61** in 5 ml Ether wurden bei -78°C 10.7 mmol nBuLi in 5 ml Ether getropft. Nach 10 minütigen Rühren bei -78°C wurde die Mischung mit 2 N Natronlauge hydrolysiert. Die Ether-Phase wurde abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen von Ether und Butylbromid lieferte die Kurzwegdestillation des Rückstandes 963 mg (83%) *Tricyclo[5.1.0.0^{2,8}]octan 12* mit einem Siedepunkt von 25°C (Bad)/10⁻³ Torr.

^1H -NMR (C_6D_6): δ = 1.28 (m; 8 H), 1.70 (m; 2 H), 2.70 (m; 2 H, 2 - H, 7 - H).

^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 11.02 (d; C - 1, C - 8), 27.26 (t), 32.05 (t), 53.49 (d; C - 2, C - 7).

Die NMR - spektroskopischen Daten stimmen mit den Literatur-Werten ²⁷⁾ überein.

8.17 Isomerisierung von 63

Wurde 1 - Bromnаноvalan **63** nicht in ammoniakgespülten Glasgeräten über einem KOH - Plätzchen aufbewahrt, isomerisierte es sehr schnell in 1 - Brombicyclo[6.1.0]non - 2 - en **92**.

^1H -NMR (CCl_4): δ = 1.35 - 1.75 (m; 8 H), 2.13 (m; 2 H, 4 - H_2), 5.70 (m; 1 H, 3 - H), 5.84 (m; 1 H, 2 - H).

^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 25.53 (t), 27.99 (t), 33.35 (d; C - 8), 37.29 (s; C - 1), 136.18 (d; C - 3 oder C - 2), 137.97 (d; C - 2 oder C - 3).

8.18 Versuche zu Cyclobutin

8.18.1 Synthese von 1,2 - Dibromcyclobutan **14**

Zu 5.73 g (43.1 mmol) 1 - Bromcyclobuten **44** in 10 ml Chloroform wurden bei 0°C solange eine Lösung von Brom in Chloroform getropft, bis eine leichte Braunfärbung blieb. Danach wurde die Mischung 30 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Abrotieren des Ethers lieferte die Destillation des

Rückstandes 10.1 g (80%) leicht verunreinigtes 1,1,2-Tribromcyclobutan mit einem Siedepunkt von $70 - 73^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr. Dieses wurde ohne weitere Reinigung mit 22.0 ml 3.2 N methanolischer Kalilauge 45 min lang rückflußgekocht. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgut mit 70 ml Wasser und 25 ml Ether versetzt. Nach Phasentrennung, Trocknen der etherischen Phase über Magnesiumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels im Vak. lieferte die Feindestillation des Rückstandes 2.50 g (35%) 1,2-Dibromcyclobutan **14** mit einem Siedepunkt von $25^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr als farblose Flüssigkeit.

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.83$ (s).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 36.77$ (t; C-2, C-3), 116.86 (s; C-1, C-2).

8.18.2 **44** und LDA

Zu einer Lösung von 10.0 mmol LDA in Ether wurden bei -20°C 300 mg (226 mmol) 1-Bromcyclobutan **44** in 2 ml Ether getropft. Nachdem die Reaktionsmischung bei 10°C 4 h lang gerührt worden war, wurden alle flüchtigen Anteile im Vak. in eine Kühlfalle gezogen. Das Destillat bestand laut ^1H -NMR-Spektrum nur aus Ether und **44**. Der Rückstand wurde mit etwas Ether versetzt und bei -78°C hydrolysiert. Während das Gemisch auf Raumtemp. auftaute, kondensierten nur Ether und Diisopropylamin in eine angeschlossene Kühlfalle ein.

8.18.3 14 und Phenyllithium

Zu 26.0 mmol Phenyllithium (hergestellt durch Metallierung von Benzol mit nBuLi/TMEDA) in 10 ml Ether wurden bei -40°C 980 mg (4.63 mmol) **14** in 5 ml Ether getropft. Nach einer Reaktionszeit von einer h wurde bei -40°C hydrolysiert. Da mit leichtflüchtigen Produkten gerechnet werden mußte, wurden während dem Auftauen auf Raumtemp. mit einem leichten Stickstoffstrom alle flüchtigen Anteile in eine nachgeschaltete Kühlfalle geblasen. Dort sammelten sich Ether und etwas TMEDA. Nach Ausschütteln des Rückstandes mit Kupfersulfat-Lösung und Trocknen der Ether-Phase über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel bei 12 Torr abdestilliert. Die Kurzwegdestillation des Rückstandes lieferte 175 mg (29%) *4-Phenyl-exo-methylenecyclopropan* **96** mit einem Siedepunkt von 50°C (Bad)/ 10^{-3} Torr.

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.33 (m_C ; 4 H, 2-H₂, 3-H₂), 6.65 (m; 1 H, 4-H), 7.15 (m_C ; 5 H, Aromat).

Die ^1H -NMR-Daten stimmen mit den Literatur-Werten^{111) überein.}

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 0.52 (t; C-2), 4.22 (t; C-3), 118.28 (d; C-4), 122.49 (s; C-1 oder C-Aromat), 124.19 (s; C-Aromat oder C-1), 126.83 (d), 129.98 (d), 131.49 (d).

MS(70 eV): m/e = 130 (M^+ , 64%), 129 (100), 128 (55), 115 (68), 77 (45).

8.15.4 **14** und *tert*-Butyllithium (tBuLi) und Thiophenolat

Zu einer Lösung von 800 mg (3.80 mmol) **14** und 38.0 mmol Lithiumthiophenolat in einem 1:1-Gemisch aus Ether und *n*-Pentan wurden bei -78°C 7.60 mmol tBuLi in *n*-Pentan getropft. Nach zwei h bei -78°C und einer h bei -30°C wurde die Mischung mit 2 N Natronlauge hydrolysiert. Nach Phasentrennung wurde die Ether-Phase zweimal mit 2 N NaOH ausgeschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vak. erbrachte die Kurzwegdestillation des Rückstandes 154 mg (25%) 4-Phenylthio-*exo*-methylen cyclopropan **97** mit einem Siedepunkt von 40°C (Bad)/ 10^{-3} Torr.

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.25 (m; 4 H), 6.50 (m; 1 H, 4-H), 7.28 (m_C; 5 H, Aromat).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 3.97 (t; C-3), 5.00 (t; C-2), 111.17 (d; C-4), 126.07 (d; C-Aromat), 127.22 (s; C-1 oder C-Äromat), 128.73 (d; C-Aromat), 128.86 (d; C-Aromat), 136.40 (s; C-Äromat oder C-1).

MS(70 eV): m/e = 162 (M^+ , 43%), 161 (71), 129 (57), 110 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{S}$: Ber. 162.0532 Gef. 162.050 (MS).

8.18.5 **14** und Thiophenolat

Eine Mischung aus 500 mg (2.36 mmol) **14** und 25.0 mmol Lithiumthiophenolat in Ether ließ man 1.5 h bei -78°C und eine h bei -30°C rühren. Nach wäßriger Aufarbeitung, Phasentrennung und Trocknen der organische Phase über Magnesiumsulfat wurde der Ether bei einem Druck von 12 Torr

entfernt. Es blieben 400 mg (80%) unverändertes Edukt **14** zurück.

8.19 Markierungs – Experimente am Bicyclo[3.2.0]hepten – System

8.19.1 [6 – ^{12}C] – 6 – Brombicyclo[3.2.0]hept – 6 – en ^{12}C – 15

2.49 g (14.4 mmol) [1 – ^{12}C] – 1 – Bromheptavalan ^{12}C – **20** wurden bei 12 Torr durch ein 380°C heißes, mit Glaskügelchen gefülltes Glasrohr destilliert. In einer auf – 78°C gekühlten Vorlage wurden 2.37 g (95%) Thermolyse – Produkt aufgefangen. Die Feindestillation über eine Mikrosplatrohrkolonne lieferte 869 mg (35%) [6 – ^{12}C] – 6 – Brombicyclo[3.2.0]hept – 6 – en ^{12}C – **15** als farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 55.5 – 57.0°C/12 Torr.

^1H – NMR (CDCl_3): δ = 1.00 – 1.88 (m; 6 H), 3.25 (m_c ; 2 H, 1 – H, 5 – H), 5.88 (s; 1 H, 7 – H).

^{13}C – NMR (CDCl_3): δ = 22.57 (t; C – 3), 24.60 (t; C – 2), 26.44 (t; C – 4), 47.10 (d; C – 1), 55.52 (d; C – 5), 136.51 (d; C – 7).

Das Signal bei δ = 118.34 fehlt vollständig.

Die NMR – spektroskopischen Daten stimmen mit den Literatur – Werten ¹⁴⁾ überein.

8.19.2 ^{12}C – **15** und LDA

Zu 36.1 mmol Lithiumthiophenolat und 20.6 mmol LDA in 30 ml THF wurden bei – 78°C langsam 869 mg (5.02 mmol) ^{12}C – **15** in 5 ml THF getropft. Nach zwei h bei – 78°C wurde die Mischung auf – 30°C aufgetaut und mit wäßriger Natronlauge versetzt. Die organische Phase wurde

zweimal mit 2 N NaOH ausgeschüttelt. Die gesammelten wäßrigen Phasen wurden mit etwas Ether nachgewaschen. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Die Kurzwegdestillation bei 10^{-3} Torr lieferte bei einer Badtemp. von 110°C 864 mg (85%) eines 1:1 - Gemisches aus $[^{12}\text{C}]$ -6-Phenylthio-bicyclo[3.2.0]hept-6-en ^{12}C -102 und $[^{12}\text{C}]$ -7-Phenylthio-exo-methylenbicyclo[3.1.0]hexan ^{12}C -103 als farblose Flüssigkeit.

^1H - NMR (CDCl_3):

^{12}C -102: δ = 0.83 - 2.02 (m; 6 H), 3.18 (m_c ; 2 H, 1-H, 5-H), 5.54 (s; 1 H, 7-H), 7.08 - 7.58 (m; 5 H, Aromaten-H).

^{12}C -103: δ = 0.88 - 2.03 (m; 8 H), 6.41 (s; 1 H, 7-H), 7.11 - 7.52 (m; 5 H, Aromaten-H).

^{13}C - NMR (CDCl_3):

Das ^{13}C - NMR - Spektrum von ^{12}C -102 und ^{12}C -103 wurde mit inverse gated Pulssequenz, einem Pulswinkel von 30° und einem Pulsdelay von 120 Sekunden aufgenommen. Tabellen 5 und 6 geben die durch graphische Auswertung ermittelten Integrale der ^{13}C - Resonanzen und die, unter Berücksichtigung des ^{13}C - Gehaltes des eingesetzten $[^{12}\text{C}]$ - Chloroforms, berechnete Verteilung der Markierung in ^{12}C -102 und ^{12}C -103 wieder.

Tabelle 5: a) Gemessene Integrale von $^{12}\text{C} - 102$ relativ zu C - 1 (100) mit einem Fehler von 2%.

b) Berechnete Verteilung der ^{12}C - Markierung (in %) unter Berücksichtigung eines Rest - ^{13}C - Gehalts von 5%; Fehler 2%.

	δ	a)	b)
C - 6	138.34	10	95.0
C - 7	127.30	95	5.0
C - 1	45.48	100	0.0
C - 5	50.04	100	0.0
C - 2	25.20	100	0.0
C - 3	22.87	100	0.0
C - 4	26.85	100	0.0
C _{ipso}	132.36	100	0.0
C _o	132.05 ¹⁾	100	0.0
C _m	131.39 ¹⁾	100	0.0
C _p	2)	-	-

1) Zuordnung auch umgekehrt möglich.

2) Zuordnung unsicher.

Tabelle 6: a) Gemessene Integrale von $^{12}\text{C} - 103$ relativ zu C - 1 (100) mit einem Fehler von 2%.

b) Berechnete Verteilung der ^{12}C - Markierung (in %) unter Berücksichtigung eines Rest - ^{13}C - Gehalts von 5%; Fehler 3%.

	δ	a)	b)
C - 6	136.55	10	95.0
C - 7	111.81	95	5.0
C - 1	29.14	100	0.0
C - 5	30.05	100	0.0
C - 2	22.61	100	0.0
C - 3	21.33	100	0.0
C - 4	23.68	100	0.0
C _{ipso}	136.70	100	0.0
C _o	1)	-	-
C _m	1)	-	-
C _p	125.96	100	0.0

1) Zuordnung unsicher.

Zusammenfassung

1. Die Metallierung von 2,2,4,4-Tetramethylbicyclo[1.1.0]butan **22a** und 2,2-Dimethylbicyclo[1.1.0]butan **23a** mit $n\text{BuLi}$ /TMEDA führte zu 1-Lithio-2,2,4,4-tetramethylbicyclo[1.1.0]butan **22b** und 1-Lithio-2,2-dimethylbicyclo[1.1.0]butan **23b**. Die Funktionalisierung von **22b** und **23b** gelang mit Deuteriumoxid bzw. mit Trimethylchlorsilan und führte zu den [1-D]-Bicyclo[1.1.0]butanen **22c** und **23c** bzw. zum 1-Trimethylsilylbicyclo[1.1.0]butan **22d**.

Die Chlorierung von **22b** mit diversen elektrophilen Chlorierungsmitteln führte nicht zu **22e**. **23b** lieferte dagegen mit p -Toluolsulfonylchlorid in geringer Ausbeute 1-Chlor-2,2-dimethylbicyclo[1.1.0]butan **23e**.

2. Aus Allylchlorid, 2-Chlorbut-3-en und Dimethylallylchlorid erhielt man durch Dibromcarben-Addition und anschließender Umsetzung mit Methyllithium bei tiefen Temperaturen die 1-Brombicyclo[1.1.0]butane **21f**, **34** und **23f**. Die Reaktion von **21f** und **23f** mit einem Moläquivalent Base lieferte die 1,2,3-Butatriene **11a** und **11c**. Das Einwirken von einem Überschuß Base auf die 1-Brombicyclo[1.1.0]butane **21f**, **23f** und **34** brachte die Vinylacetylene **45a**, **45d** und ein Gemisch aus **45b** und **c**.

3. Die Reaktion von $[1-^{12}\text{C}]$ -1-Brom-2,2-dimethylbicyclo[1.1.0]butan ^{12}C -**23f** mit einem Überschuß Base lieferte ausschließlich $[3-^{12}\text{C}]$ -4-Methylpent-3-enin $3-^{12}\text{C}$ -**45d**. Aus diesem Ergebnis konnte man 2,2-Dimethylbicyclo[1.1.0]but-1(3)-en **10c** als reaktive Zwischenstufe bei der Bromwasserstoff-Eliminierung aus ^{12}C -**23f** eindeutig ausschließen.

4. $[1 - {}^{12}\text{C}] - 1$ - Bromheptavalan ${}^{12}\text{C} - 20$ erhielt man aus $[7 - {}^{12}\text{C}] -$ Tribromnorcaran ${}^{12}\text{C} - 53$ durch die Reaktion mit Methyllithium. Einen eindeutigen Hinweis auf das Brückenkopf - Olefin Tricyclo $[4.1.0.0^{2,7}]$ - hept - 1(7) - en lieferte die Reaktion von ${}^{12}\text{C} - 20$ mit Base in Gegenwart von Lithiumthiophenolat. Die Markierung im Produkt ${}^{12}\text{C} - 54$ war fast gleichmäßig auf beide Brückenkopf - Positionen verteilt.

5. Aus 3 - Bromcyclohepten und 3 - Bromcycloocten erhielt man durch Addition von Dibromcarben und anschließender Umsetzung mit Methyllithium die *endo - endo* - überbrückten Bicyclobutane 1 - Bromoctavalan **61** und 1 - Bromnonavalan **63**. Die Übertragung dieser Reaktions - Sequenz auf 3 - Bromcyclononen mißlang.

Aus **61** konnte Octavalan **12** und 1 - Trimethylsilyloctavalan **88** über das Anion **87** synthetisiert werden.

Das Brückenkopf - Olefin Tricyclo $[5.1.0.0^{2,8}]$ oct - 1(8) - en **6c** wurde aus **61** mit Base generiert und mit 2,5 - Dimethylfuran bzw. Antracen als *Diels - Alder* - Addukte nachgewiesen. Hinweise auf die Isomerisierung von **6c** in 1,2,3 - Cyclooctatrien **7c** wurden nicht erhalten.

6. Durch Thermolyse von ${}^{12}\text{C} - 20$ konnte $[6 - {}^{12}\text{C}] - 6$ - Brombicyclo - $[3.2.0]$ hept - 6 - en ${}^{12}\text{C} - 15$ synthetisiert werden. Die Reaktion von ${}^{12}\text{C} - 15$ mit Base in Gegenwart von Lithiumthiophenolat ergab ein 1:1 - Gemisch aus ${}^{12}\text{C} - 102$ und ${}^{12}\text{C} - 103$. Die ${}^{12}\text{C}$ - Markierung verteilte sich während dieser Reaktion nur zu 5%. Diese Markierungs - Experiment schließt das Cyclobutin - Derivat **13** als reaktive Zwischenstufe im Zuge dieser Reaktion aus. Mit dem Ergebnis dieses Experiments im Einklang steht das β - Lithiovinyl - Kation **6** - ${}^{12}\text{C} - 112$, welches zum Teil in **6** - ${}^{12}\text{C} - 128$ umlagert.

7. Die Umsetzung von 1,2 - Dibromcyclobuten **14** mit Phenyllithium

lieferte das *exo*-Methylencyclopropan **96**. Die Reaktion von **14** mit *tert*-Butyllithium in Gegenwart von Thiophenolat ergab 4-Phenylthio-*exo*-methylencyclopropan **97**. Die Bildung eines β -Lithiovinyl-Kations sollte auch hier der Generierung von Cyclobutin **4** vorgezogen werden.

Literatur

- 1) W.H.Perkin, Chem.Ber. **1883**, 2136.
- 2) R.L.Disch, J.M.Schulmann und M.L.Sabio, J.Am.Chem.Soc. **107**, 1904 (1985).
- 3) M.D.Newton und J.M.Schulmann, J.Am.Chem.Soc. **94**, 767 (1972).
- 4) H.Ichikawa und Y.Ebisawa, J.Am.Chem.Soc. **107**, 1161 (1985).
- 5) B.A.Hess,Jr. und L.J.Schaad, J.Am.Chem.Soc. **94**, 3068 (1972).
- 6) H. - U.Wagner, G.Szeimies, J.Chandrasckhar, P.v.R.Schleyer, J.A.Pople und J.S.Binkley, J.Am.Chem.Soc. **100**, 1210 (1978).
- 7) H.Kollmar, F.Carrion, M.J.S.Dewar und R.G.Bingham, J.Am.Chem.Soc. **103**, 5292 (1981).
- 8) W.J.Hehre und J.A.Pople, J.Am.Chem.Soc. **97**, 6941 (1975).
- 9) G.Fitzgerald, P.Saxe und H.F.Schaefer III, J.Am.Chem.Soc. **105**, 690 (1983).
- 10) G.Meier, K.A.Reuter und L.Franz, Tetrahedron Lett. **1985**, 1845.
- 11) G.Meier, M.Hoppe, K.Lenz und H.P.Reisenauer, Tetrahedron Lett. **1984**, 5645.
- 12) L.Watts, J.F.Fitzpatrick und R.Pettit, J.Am.Chem.Soc. **87**, 3253 (1965).
- 13) G.Maier und W.Sauer, Angew.Chem. **87**, 675 (1975).
- 14) K. - D.Baumgart und G.Szeimies, Tetrahedron Lett. **1984**, 737.
- 15) J.Harnisch, H.Legner, U.Szeimies - Seebach und G.Szeimies, Tetrahedron Lett. **1978**, 3683.
- 16) H. - G.Zoch, E.Kinzel und G.Szeimies, Chem.Ber. **114**, 968 (1981).
- 17) G.Szeimies, J.Harnisch und O.Baumgärtel, J.Am.Chem.Soc. **99**, 5183 (1977).

- 18) R.Römer, J.Harnisch, A.Röder, A.Schöffner, G.Szeimeis, G.Germain und J.M.Arrieta, Chem.Ber. **117**, 925-(1984).
- 19) U.Szeimies – Seebach, A.Schöffner, R.Römer und G.Szeimies, Chem. Ber. **114**, 1767 (1981).
- 20) H. – G.Zoch, A. – D.Schlüter und G.Szeimies, Tetrahedron Lett. **1981**, 3835.
- 21) A. – D.Schlüter, H.Harnisch, U.Szeimies – Seebach und G.Szeimies, Chem.Ber. **118**, 3513 (1985).
- 22) G.Szeimies, F.Philipp, O.Baumgärtel und J.Harnisch, Tetrahedron Lett. **1977**, 2135.
- 23) H. – G.Zoch, G.Szeimies, R.Römer, G.Germain und J. – P.Declercq, Chem.Ber. **116**, 2285 (1983).
- 24) R.B.Woodward und R.Hoffmann, Angew.Chem. **81**, 797 (1969).
- 25) M.J.S.Dewar, Angew.Chem. **83**, 859 (1971).
- 26) M.Christl und R.Lang, J.Am.Chem.Soc. **104**, 4494 (1982).
- 27) M.Christl, unveröffentlicht.
- 28) D.M.Lemal, F.Menger und G.W.Clark, J.Am.Chem.Soc. **85**, 2529 (1963).
- 29) Masamune, Tetrahedron Lett. **1965**, 945.
- 30) H.U.Hall, C.D.Smith, E.P.Blanchert, Jr., S.C.Cherkofsky und J.B.Sieja, J.Am.Chem.Soc. **93**, 121 (1971).
- 31) K.Griesbaum und P.E.Butler, Angew.Chem. **79**, 467 (1967).
- 33) W.G.Dauben und C.D.Poulter, Tetrahedron Lett. **1967**, 3021.
- 34) W.G.Dauben und J.S.Ritscher, J.Am.Chem.Soc. **92**, 2925 (1970).
- 35) G.L.Closs und P.E.Pfeffer, J.Am.Chem.Soc. **90**, 2452 (1968).
- 36) R.Breslow, H.Bozimo und Ph.Wolf, Tetrahedron Lett. **1970**, 2395.
- 37) P.G.Gassman und W.J.Greenlee, J.Am.Chem.Soc. **95**, 980 (1973).
- 38) P.G.Gassman, M.J.Mullins, S.Richtsmeier und D.A.Dixon, J.Am.

Chem.Soc. **101**, 5793 (1978).

- 40) *M.S.Baird, S.R.Buxton und M.Mitra*, Tetrahedron Lett. **1982**, 2701.
- 41) *H.Leininger, F.Lanzendörfer und M.Christl*, Chem.Ber. **116**, 681 (1983).
- 42) *Y.Gaoni*, Tetrahedron Lett. **1982**, 5219.
- 43) *M.Fässler*, Diplomarbeit, Univ. München, 1981.
- 44) *G.Wittig und A.Krebs*, Chem.Ber. **94**, 3260 (1961).
- 45) *G.Wittig und R.Pohlke*, Chem.Ber. **94**, 3276 (1961).
- 46) *R.P.Zerger und G.D.Stucky*, Chem.Comm. **1973**, 44.
- 47) *H.M.Cohen*, J.Organomet.Chem. **9**, 375 (1967).
- 48) *P.G.Gassman und M.J.Mullins*, Tetrahedron Lett. **1979**, 4457.
- 49) *L.A.Paquette, R.P.Herzel und S.E.Wilson*, J.Am.Chem.Soc. **84**, 7780 (1972).
- 50) *C.D.Hölzel*, Diplomarbeit, Univ. München, 1980.
- 51) *K.Wüthrich, S.Meibomm und L.C.Snyder*, J.Chem.Phys. **52**, 230 (1970).
- 52) *M.R.Rifi*, J.Am.Chem.Soc. **89**, 4442 (1967).
- 53) *N.O.Nilsen, L.Skattebøl, M.S.Baird, S.R.Buxton und P.D.Slowey*, Tetrahedron Lett. **1984**, 2887.
- 54) *M.S.Baird und G.W.Baxter*, Chem.Comm. **1979**, 210.
- 55) *P.G.Gassman, M.L.Greenlee, D.A.Dixon, S.Richtsmeier und J.Z.Gougoutas*, J.Am.Chem.Soc. **105**, 5865 (1983).
- 56) *I.A.D'Yakonov, V.V.Razin und M.I.Komentantov*, Tetrahedron Lett. **1966**, 1127 und 1135.
- 57) *R.Mantione, A.Alves, P.P.Montijn, A.Wildschut, H.J.T.Bos und L.Brandtsma*, Recl.Trav.Chim., Pays - Bas **89**, 97 (1983).
- 58) *M.R.White und P.J.Stang*, Organometalics **2**, 1654 (1983).
- 59) *W.J.Ball, S.R.Landor und N.Punja*, J.Chem.Soc.(C) **1967**, 194.

- 60) *L.Eisenhut, H.Siegel und H.Hopf, Chem.Ber. 114, 3772 (1981).*
- 61) *R.W.Kunz, V.Bilinski, W.v.Philipsborn und A.S.Dreiding, Org.Magn. Res. 22, 349 (1984).*
- 62) a) *A.P.Ebdon und T.N.Huckerby, J.Mol.Struct. 54, 89 (1979).* b) *J.Kowalewski, M.Granberg, F.Karlsson und R.Vestin, J.Magn.Res. 21, 331 (1976).*
- 63) *H.Siegel und D.Seebach, J.Lab.Comp. 17, 279 (1980).*
- 64) *H.Soroos und J.B.Hinkamp, J.Am.Chem.Soc. 67, 1642 (1945).*
- 65) *J.F.Harlow und O.C.Ross, Chem.Zentralblatt 1933 I, 1683.*
- 66) *A.Düker und G.Szeimies, Tetrahedron Lett. 1985, 3555.*
- 67) *W.Thiel, QCPE Programm - Nummer 438.*
- 68) *R.Römer, Diss., Univ. München, 1983.*
- 69) *L.Melander und W.H.Saunders,Jr., "Reaction Rates of Isotopic Molecules", Wiley, 1980.*
- 70) *A. - D.Schlüter, J.Belzner, U.Heywang und G.Szeimies, Tetrahedron Lett. 1983, 891.*
- 71) *R.O.Angus und R.P.Johnson, J.Org.Chem. 49, 2880 (1984).*
- 72) *G.H.Whitham und M.Zaidlewicz, J.Chem.Soc., Perkin I 1972, 1509.*
- 73) *G.Köbrich und W.Goyert, Tetrahedron 24, 4327 (1968).*
- 74) *D.Seyferth, R.Lambert,Jr. und M.Massol, J.Organomet.Chem. 88, 255 (1975).*
- 75) *M.N.Paddon - Row, K.N.Houk und P.Dowd, Tetrahedron Lett. 1981, 4799.*
- 76) *H.Irngartinger und K. - L.Lukas, Angew.Chem. 91, 750 (1979).*
- 77) a) *P.Bischof und R.Gleiter, Tetrahedron 32, 2769 (1976).* b) *A.Schlösser, F.Philipp, W.Mickler, G.Szeimies und H. - D.Martin, Chem.Ber. 113, 1053 (1980).*
- 78) *P.Dowd, P.Garner, R.Schappert, H.Irngartinger und A.Goldmann, J.*

Org.Chem. **47**, 4240 (1982).

- 79) *H.Irngartinger, A.Goldmann, R.Schappert, P.Garner, C.L.Go und P. Dowd*, Chem.Comm. **3**, 113 (1985).
- 80) *P.Bischof, R.Gleiter, R.T.Taylor, A.R.Browne und L.A.Paquette*, J. Org.Chem. **43**, 2391 (1978).
- 81) *R.Gleiter, K.Gubernator, M.Eckert - Makisic, J.Spanget - Larsen, B. Bianco G.Gaudillon und U.Burger*, Helv.Chim.Acta **64**, 1312 (1981).
- 82) *A. - D.Schlüter*, Diss. Univ. München, 1984.
- 83) *M.Christl*, Chem.Ber. **108**, 2781 (1975).
- 84) *M.Christl und S.Freud*, Chem.Ber. **118**, 979 (1985).
- 85) *J.M.Lehn und G.Wipff*, Chem.Comm. **1973**, 747.
- 86) *N.Muller und D.E.Pritchard*, J.Chem.Phys. **31**, 768 (1959).
- 87) *N.J.Shoolery*, J.Chem.Phys. **31**, 1427 (1959).
- 88) *K.Semmler, G.Szeimies und J.Belzner*, J.Am.Chem.Soc. **107**, 6410 (1985).
- 89) *L.K.Montgomery und J.D.Roberts*, J.Am.Chem.Soc. **82**, 4750 (1960).
- 90) *L.Fitjer, U.Kliebisch, D.Wehle und S.Modaressi*, Tetrahedron Lett. **1982**, 1661.
- 91) *L.Ghosez, R.Montaigne und P.Mollet*, Tetrahedron Lett. **1966**, 135.
- 92) *H. - G.Zoch*, Diplomarbeit, Univ. München, 1979.
- 93) a) *M.Duraisamy und H.M.Walborsky*, J.Am.Chem.Soc. **106**, 5035 (1984). b) *H.M.Walborsky und M.Duraisamy*, Tetrahedron Lett. **1985**, 2743.
- 94) *G.Köbrich*, Angew.Chem. **79**, 15 (1967).
- 95) a) *T.Clark und P.v.R.Schleyer*, Chem.Comm. **1979**, 883. b) *M.A. Vincent und H.Schaefer III*, J.Chem.Phys. **77**, 6103 (1982). c) *B.T. Luke, J.A.Pople, P.v.R.Schleyer und T.Clark*, Chem.Phys.Lett. **102**, 148 (1983). d) *J.Mareda, M.G.Rondan, K.N.Houk, T.Clark und*

- P.v.R.Schleyer*, *J.Am.Chem.Soc.* **105**, 6997 (1983). e) *P.v.R.Schleyer*, *T.Clark*, *A.J.Kos*, *G.W.Spitznagel*, *C.Rohde*, *D.Arad*, *K.N.Houk* und *N.G.Rondan*, *J.Am.Chem.Soc.* **106**, 6467 (1984).
- 96) *Y.Apeloig*, *P.v.R.Schleyer* und *J.A.Pople*, *J.Am.Chem.Soc.* **99**, 5901 (1977).
- 97) *C.E.Dykstra* und *H.F.Schaefer III*, *J.Am.Chem.Soc.* **100**, 1378 (1978).
- 98) *J.Weber*, *M.Yoshimine* und *A.D.McLean*, *J.Chem.Phys.* **64**, 4159 (1976).
- 99) a) *M.Hanack*, *Acc.Chem.Res.* **9**, 364 (1976). b) *M.Hanack* und *G.Auchter*, *J.Am.Chem.Soc.* **107**, 5238 (1985).
- 100) *W.Bunge* in "Methoden der organischen Chemie" (Houben - Weyl - Miller), 4.Aufl., Bd 1/2, G.Thieme
- 101) *A.Weissberger* und *E.S.Proskauer* in "Techniques of Chemistry", Bd.7, Interscience, New York 1955.
- 102) *H.G.Gilch*, *J.Org.Chem.* **30**, 4392 (1965).
- 103) *E.R.Birnbaum* und *P.H.Javora*, *J.Organomet.Chem.* **9**, 379 (1967).
- 104) *C.W.Smith* und *D.G.Norton*, *Org.Synth.* **IV**, 348.
- 105) *R.H.Hasek*, *P.G.Gott* und *J.C.Martin*, *J.Org.Chem.* **29**, 1239 (1964).
- 106) *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1970.
- 107) *A.C.Cope*, *T.A.Liss* und *G.W.Wood*, *J.Am.Chem.Soc.* **79**, 6287 (1957).
- 108) Darstellung nach Lit.¹⁰⁵⁾.
- 109) *K.G.Untsch*, *D.J.Martin* und *N.T.Castellucci*, *J.Org.Chem.* **30**, 3572 (1965).
- 110) *K.Lehne*, Diplomarbeit, Univ. München 1986.
- 111) *E.E.Schweizer*, *C.J.Berninger* und *J.G.Thompson*, *J.Org.Chem.* **33**, 336 (1968).

Lebenslauf

Geburtsdatum:	15.7.1957
Geburtsort:	Aachen
Eltern:	Peter Düker, Ingrid Düker, geb.Burghardt
Schulbesuch:	1963 – 1967 Volksschule 1967 – 1976 Gymnasium Juni 1976 Abitur
Studium:	1976 – 1983 Chemiestudium an der Universität Mün – chen Juni 1979 Diplomchemiker – Vorprüfung Oktober 1981 Mündliche Diplomprüfung Januar 1982 – Oktober 1982 Anfertigung einer Diplomarbeit unter Anleitung von Prof.Dr.E.Amberger am anorg. chemischen Institut der Universi – tät München Mai 1983 – Februar 1986 Anfertigung einer Doktorarbeit unter Anleitung von Prof.Dr.G.Szeimies am Institut für Organische Chemie der Universität München
Beruflicher Werdegang:	November 1982 – April 1983 Wissenschaftliche Hilfskraft am anorg. chemischen Institut der Universität Mün – chen

seit

Mai 1983

vollbeschäftigte wissenschaftliche Hilfskraft
im Praktikum für Mediziner, in den organisch chemischen Grundpraktika I und II
und im Fortgeschrittenen – Praktikum am
Institut für Organische Chemie der Universität München

Familie:

seit 1981

verheiratet mit Monika Düker,
geb. Schindler

F

